



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

Dissertação de Mestrado

**ESTUDO TEÓRICO E COMPUTACIONAL DA ESTABILIDADE DE  
FASE CRISTALINA E DO MECANISMO DA FERROELETRICIDADE  
DA MANGANITA HEXAGONAL  $\text{InMnO}_3$**

Por

**JOSÉ GENÁRIO ALVES BISPO**

São Cristóvão – SE

2019

**JOSÉ GENÁRIO ALVES BISPO**

**ESTUDO TEÓRICO E COMPUTACIONAL DA ESTABILIDADE DE  
FASE CRISTALINA E DO MECANISMO DA FERROELETRICIDADE  
DA MANGANITA HEXAGONAL  $\text{InMnO}_3$**

Dissertação apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe, como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Mestre em Física.

**Orientador:**

Profº. Dr. Adilmo Francisco de Lima

São Cristóvão – SE

2019

# Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado forças em todos os momentos de dificuldades que passei durante essa etapa da minha vida e por me permitir concluir satisfatoriamente essa dissertação de mestrado.

Gostaria de agradecer ao meu orientador o Prof. Dr. Adilmo Francisco de Lima pela disponibilidade, orientação, conhecimentos e acompanhamento exercido durante a execução deste trabalho.

À minha família por todo apoio durante toda etapa da minha vida acadêmica, em especial a minha querida mãe Jozélia que sempre me incentivou e me apoiou em todos os momentos da minha vida.

Aos meus queridos professores da graduação, Mauro, Osman, André Neves, Paulo Jorge, Augusto e todos os outros que sempre me apoiaram e me incentivaram a seguir na pós-graduação.

Aos meus melhores amigos da graduação, Carlos, Vandersson e Aldair pela amizade sincera, brincadeiras, companheirismo, conselhos e apoio, amizade que ficará para a vida.

A todos amigos e colegas que fiz durante o mestrado.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro.

# Epígrafe

*“Procure ser uma pessoa de valor, em vez de procurar ser uma pessoa de sucesso. O sucesso é consequência”*

***Albert Einstein***

# Resumo

Neste trabalho, realizou-se um estudo teórico e computacional das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas da manganita hexagonal h-InMnO<sub>3</sub>. Foram simuladas três fases cristalinas deste material, sendo uma delas ferroelétrica (FE) com grupo espacial P6<sub>3</sub>cm e as outras duas paraelétricas (PE) cujos grupos espaciais são P $\bar{3}$ c e P6<sub>3</sub>/mmc. Para esse estudo utilizou-se o método de cálculo de estrutura eletrônica denominado de *Full Potential Linearized Augmented Plane Wave* que é baseado na Teoria do Funcional da Densidade e implementado no código computacional WIEN2k. Foram simuladas estruturas magnéticas colineares do tipo ferromagnéticas e antiferromagnética. Para os efeitos de troca e correlação eletrônica utilizou-se o funcional GGA. Porém, para uma melhor descrição dos efeitos de troca e correlação eletrônica nos estados 3d do Mn, foi empregado o método +U<sub>eff</sub> (GGA+ U<sub>eff</sub>). O objetivo principal com a realização desses cálculos foi avaliar qual das fases cristalinas (P6<sub>3</sub>cm, P $\bar{3}$ c e P6<sub>3</sub>/mmc) do h-InMnO<sub>3</sub> é energeticamente favorável quando a célula unitária do material é livre de condições externas e sob aplicação de tensão e compressão. Além disso, foi analisada a origem eletrônica da distorção FE do material em estudo. Os resultados revelaram que para as posições atômicas não relaxadas, a fase cristalina P $\bar{3}$ c é a energeticamente mais favorável. Porém, após a relaxação das posições atômicas do material, para os resultados com U<sub>eff</sub> = 4,0 eV, foi obtido que as fases P6<sub>3</sub>cm e P $\bar{3}$ c tem mesma energia. Esse último resultado não se mantém sob condições externas. Sob compressão, a fase P6<sub>3</sub>cm é mais energeticamente favorável do que a fase P $\bar{3}$ c e sob tensão a fase P $\bar{3}$ c se torna mais fácil de se formar. A análise comparativa da estrutura eletrônica das diferentes fases mostram que a modificação na hibridização dos estados 4dz<sup>2</sup> do In com os estados 2pz do O<sub>ap</sub> da fase FE para a PE pode ser a origem eletrônica para a distorção FE do material. Porém, esse mecanismo não deve ser o único e a hibridização dos estados 5s do In com os estados 2p dos oxigênios equatoriais também devem ser contados para a estabilidade da fase FE no h-InMnO<sub>3</sub>.

Palavras-chave: Teoria do Funcional da Densidade; Manganita hexagonal InMnO<sub>3</sub>; Fases Ferroelétrica e Paraelétrica; Estrutura Eletrônica.

# Abstract

In this work it was performed a thorough theoretical study of structural, electronic and magnetic properties of the h-InMnO<sub>3</sub> hexagonal manganite compound. As a computational tool it was employed the Full Potential Linearized Augmented Plane Wave electronic structure method, which is based on Density Functional Theory and implemented into the WIEN2k computer code. Exchange and correlation effects between the electrons were treated by the Generalized Gradient Approximation (GGA) functional, with addition of the Hubbard  $U_{\text{eff}}$  correction in order to correctly describe highly correlated Mn d-electrons. Three crystalline phases of the h-InMnO<sub>3</sub> have been considered: the ferroelectric (FE) one (space group P6<sub>3</sub>cm) and the two paraelectric (PE) ones (P $\bar{3}$ c and P6<sub>3</sub>/mmc). The main objective was to verify which of these three phases exhibits the lowest energy when subjected either to ambient conditions or to compressive and tensile external pressures. In addition, it was performed an analysis of electronic origin of the FE distortion of the studied material. The results show that in the case of the h-InMnO<sub>3</sub> with experimentally determined structural parameters (lattice constants, atomic positions) the P $\bar{3}$ c crystalline phase is energetically the most favourable. However, after performing the computational relaxation of these parameters, utilizing  $U_{\text{eff}} = 4,0$  eV, the energies of the P6<sub>3</sub>cm and P $\bar{3}$ c phases have been found equal and identified as the lowest ones. This conclusion changes when the material is subjected to external pressure. Under compressive strain the P6<sub>3</sub>cm phase is found to be more energetically favourable than the P $\bar{3}$ c phase, while under tensile strain the P $\bar{3}$ c become easier to form. Comparative analysis of electronic structures of different phases revealed that a modification of the degree of hybridization between the In dz<sup>2</sup>- and apical O<sub>ap</sub> 2pz-states, going from the PE to the FE phase, could be the electronic origin for the FE distortion of the material. However, this should not be the unique mechanism for stabilization of the FE phase of the h-InMnO<sub>3</sub> at sufficiently low temperatures, since the hybridization between the In 5s- and the O 2p-states should also be partially responsible for it.

Key-words: Density Functional Theory; Hexagonal Manganite InMnO<sub>3</sub>; Ferroelectric and Paraelectric Phases; Electronic Structure.

# Listas de Figuras

<b>Figura 1.1:</b> Estruturas cristalinas do $\text{InMnO}_3$ nas fases hexagonais (a) polar com grupo espacial $P6_3cm$ e (b) não-polar, $P6_3/mmc$ . As estruturas locais em torno do Mn ( $\text{MnO}_5$ ) e do In ( $\text{InO}_8$ ) são também ilustrados. ....	5
<b>Figura 2.1:</b> Ciclo do cálculo autoconsistente para resolver a equação de Kohn-Sham. ....	17
<b>Figura 2.2:</b> Divisão do espaço cristalino em esferas muffin-tin de raios ( $R_\alpha$ e $R_\beta$ ) e região intersticial (I) para uma célula unitária com dois átomos. ....	24
<b>Figura 3.1:</b> Bipirâmide trigonal $\text{MnO}_5$ do h- $\text{InMnO}_3$ : (a) grupo espacial $P6_3cm$ , (b) grupo espacial $P3c$ e (c) grupo espacial $P6_3/mmc$ . Estão sendo indicadas as distâncias entre os pares de átomos Mn e O. ....	32
<b>Figura 3.2:</b> Estrutura local por volta do In na estrutura cristalina do h- $\text{InMnO}_3$ nas fases $P6_3cm$ (a)-(b), $P3c$ (c)-(d) e (e) $P6_3/mmc$ . Estão sendo indicadas as distâncias entre os pares de átomos In e O. ....	34
<b>Figura 3.3:</b> Representa das estruturas magnéticas colineares simuladas para o h- $\text{InMnO}_3$ . (a) Ferromagnética (FM), (b) Antiferromagnética do tipo G (G-AFM) e (c) Antiferromagnética do tipo A (A-AFM). ....	36
<b>Figura 4.1:</b> Energia total (Ry/f.u.) em função das fases cristalinas ( $P6_3cm$ , $P3c$ e $P6_3/mmc$ ) para os dois estados magnéticos (FM e AFM). (a) e (c) correspondem às simulações com as posições atômicas não relaxadas. (b) e (d) são para as simulações com posições atômicas relaxadas. São mostrados resultados para $U_{\text{eff}} = 0$ eV, (a) e (b), e $U_{\text{eff}} = 4,0$ eV, (c) e (d). ....	40
<b>Figura 4.2:</b> Energia total em função do volume por fórmulas unitárias para as fases cristalinas $P6_3cm$ , $P3c$ e $P6_3/mmc$ do h- $\text{InMnO}_3$ . ....	46
<b>Figura 4.3:</b> Diferença de energia total ( $\Delta E$ ) entre as fases $P3c$ e $P6_3cm$ em função do parâmetro de rede $a$ sujeito a tensão e compressão externas. $\Delta E > 0$ indica que a fase $P6_3cm$ é energeticamente mais favorável do que a $P3c$ . ....	47
<b>Figura 4.4:</b> Densidade de estados do h- $\text{InMnO}_3$ para a fase $P6_3cm$ . Os blocos de cima para baixo são respectivamente: densidade de estados total do h- $\text{InMnO}_3$ , os demais são as densidades de estados parciais 5s, 4d e 5p do In, 3d up e down do Mn e 2p dos oxigênios nas posições apical ( $O_{\text{ap}}$ ) e no plano ( $O_{\text{in}}$ ). ....	49

<b>Figura 4.5:</b> Densidade de estados do h-InMnO <sub>3</sub> para a fase P3c. Os blocos de cima para baixo são respectivamente: densidade de estados total do h-InMnO <sub>3</sub> , os demais são as densidades de estados parciais 5s, 4d e 5p do In, 3d up e down do Mn e 2p dos oxigênios nas posições apical (O <sub>ap</sub> ) e no plano (O <sub>in</sub> ). .....	50
<b>Figura 4.6:</b> Densidade de estados do h-InMnO <sub>3</sub> para a fase P6 <sub>3</sub> /mmc. Os blocos de cima para baixo são respectivamente: densidade de estados total do h-InMnO <sub>3</sub> , os demais são as densidades de estados parciais 5s, 4d e 5p do In, 3d up e down do Mn e 2p dos oxigênios nas posições apical (O <sub>ap</sub> ) e no plano (O <sub>in</sub> ). .....	51
<b>Figura 4.7:</b> Densidade de estados parcial do h-InMnO <sub>3</sub> . À (acima) a fase P6 <sub>3</sub> cm e (abaixo) a fase P6 <sub>3</sub> /mmc. Os blocos de cima para baixo são respectivamente: densidades de estados parciais 4d do In, 5s do In, 4p do In e 2p dos oxigênios nas posições apicais (O <sub>ap</sub> ). .....	53



# Listas de Tabelas

<b>Tabela 3.1</b> – Estados de valência e raios das esferas muffin-tin, $RMT$ , dos átomos das espécies químicas do composto h-InMnO <sub>3</sub> . .....	30
<b>Tabela 3.2</b> – Parâmetros de rede experimentais para as três fases cristalinas simuladas do h-InMnO <sub>3</sub> . Os dados foram retirados da referência [26] para as estruturas P6 <sub>3</sub> cm e P3c e da referência [28] para a estrutura P6 <sub>3</sub> /mmc. ....	30
<b>Tabela 3.3</b> – Posições atômicas dos átomos cristalograficamente inequivalentes do h-InMnO <sub>3</sub> para as fases P3c, P6 <sub>3</sub> cm e P6 <sub>3</sub> /mmc. Para as duas primeiras estruturas cristalinas as medidas foram realizadas à temperatura de 293 K [26], enquanto que na terceira fase, a medida foi realizada à temperatura de 973 K [28]. ....	31
<b>Tabela 4.1</b> – Momento magnético de spin do átomo de Mn e Energia de gap do h-InMnO <sub>3</sub> obtidos para as três fases cristalinas (P6 <sub>3</sub> cm, P3c e P6 <sub>3</sub> /mmc) nos estados FM e AFM para os valores de $U_{eff}$ igual 0,0 eV e 4,0 eV. ....	41
<b>Tabela 4.2</b> – Distâncias interatômicas (em Å) no h-InMnO <sub>3</sub> calculadas nas três fases cristalinas e comparadas com os valores experimentais [26, 28]. A notação entre parênteses ao lado de cada ligação indica as quantidades de ligações equivalentes correspondentes. $\Delta\%$ indica a diferença percentual entre os dados experimentais e calculados. ....	43
<b>Tabela 4.3</b> – Parâmetros de rede ( $a$ e $c$ ) e volume da célula unitária ( $V$ ) otimizados comparados com os respectivos valores experimentais para as três fases cristalinas (P6 <sub>3</sub> cm, P3c e P6 <sub>3</sub> /mmc) do h-InMnO <sub>3</sub> . A última coluna representa a diferença percentual ( $\Delta\%$ ) entre o valor experimental e o calculado. ....	45

# Listas de Siglas

DFT	Density Functional Theory
LDA	Local Density Approximation
GGA	Generalized Gradient Approximation
DC	Double Counting
AMF	Around Mean Field
FLL	Full Localized Limited
PP	Pseudopotencial
PAW	Projector Augmented Wave
APW	Augmented Plane Wave
LAPW	Linear Augmented Plane Wave
LMTO	Linear Muffi-Tin Orbital
FE	Ferroelétrica
PE	Paraelétrica
T <sub>C</sub>	Temperatura de Curie
T <sub>N</sub>	Temperatura de Nèel
THF	Teoria de Hartree Fock
SDFT	Spin-DFT
FM	Ferromagnético
AFM	Antiferromagnética
A-AFM	Antiferromagnética do tipo A
G-AFM	Antiferromagnética do tipo G
TDOS	Total Density of States
PDOS	Partial Density of State

# Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	2
1.1 Teorias baseadas na DFT .....	2
1.2 Manganita hexagonal multiferróica $\text{InMnO}_3$ .....	4
1.3 Objetivo .....	8
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	10
2.1 Problema quântico de muitos corpos .....	10
2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer .....	10
2.3 Teoria do Funcional da Densidade (DFT) .....	12
2.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn .....	13
2.3.2 Equações de Kohn-Sham.....	13
2.4 Aproximações para o Funcional de Troca e Correlação Eletrônica .....	18
2.4.1 Aproximação da Densidade Local (LDA) .....	19
2.4.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) .....	20
2.5 Polarização de spin na DFT .....	20
2.6 Método +U .....	21
2.7 Função de base LAPW .....	23
2.7.1 Funções de base .....	23
2.7.2 Base APW .....	23
2.7.3 Base LAPW .....	26
3. DETALHES COMPUTACIONAIS DOS CÁLCULOS.....	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	39
4.1 Fase cristalina do estado fundamental .....	39
4.2 Fase cristalina sob condições externas .....	44
4.3 Estruturas eletrônicas.....	48
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	55
REFERÊNCIAS.....	57

Capítulo 1

**INTRODUÇÃO**

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 Teorias baseadas na DFT

Para determinar as propriedades microscópicas de um sistema é necessário que se resolva a equação de Schrödinger. No entanto, quando se trata de um sistema com um número muito grande de partículas interagentes, como, por exemplo, um sólido, se torna inviável a sua resolução. Pensando em como resolver esse problema, Thomas [1] e Fermi [2] estabeleceram de maneira independente que a energia total de um sistema (onde supostamente foi considerado um gás de elétrons não interagentes) seria um funcional da densidade eletrônica.

O termo de troca eletrônica foi incluído por Dirac [3], mesmo assim continuou sendo uma aproximação cuja energia cinética não era determinada com precisão, pois ainda não tinha sido incluído o termo de correlação eletrônica. A teoria de Hartree – Fock [4,5] também faz uso de uma aproximação de elétrons independentes com o termo de troca eletrônica incluído pela função de onda escrita como um determinante, o chamado determinante de Slater. Essa teoria, porém, só pode ser aplicada para descrever propriedades de sistemas em que os efeitos de correlação eletrônica são desprezíveis.

Para os sólidos, cujo efeito de correlação eletrônica é bastante significativo, o problema de muitos corpos pode ser resolvido via métodos de cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT – *Density Functional Theory*). Nessa última, o papel relevante da função de onda (de  $3N_e$  variáveis eletrônicas mais  $N_s$  variáveis de spin) na teoria de Hartree-Fock é transferido para a densidade eletrônica (de 3 variáveis apenas). Portanto, a redução da dimensionalidade da variável chave do problema diminui significativamente o custo para a realização de cálculos.

A DFT está baseada nos teoremas de Hohenberg-Kohn [6], os quais garantem que qualquer observável físico de um sistema pode ser escrito como um funcional de sua densidade eletrônica no estado fundamental. Através desses teoremas, Kohn-Sham estabeleceram uma descrição para o funcional energia de troca e correlação eletrônica, onde também demonstraram uma estratégia como se podem realizar os cálculos de forma autoconsistente [7].

No tratamento através da DFT, a energia de troca e correlação eletrônica é considerada de forma aproximada. Entre essas aproximações pode-se destacar a da densidade local (*Local*

*Density Approximation* - LDA) e a aproximação do gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation* - GGA). Apesar do sucesso da LDA e da GGA em descrever as propriedades dos sólidos, seus resultados subestimam a energia de *gap* de semicondutores e isolantes. Também, falham na descrição das propriedades magnéticas de materiais conhecidos como fortemente correlacionados. Para esses sistemas, algumas falhas podem ser corrigidas através dos métodos conhecidos como LDA (ou GGA) +U, onde o termo U se refere à diferença entre a energia repulsiva coulombiana (U) e de troca (J) em um dado orbital atômico que não é corretamente descrito pela LDA/GGA [8,9].

Durante a realização do cálculo através da LDA é levada em consideração a interação elétron-elétron, fato que se repete na LDA (ou GGA) +U. Esse é um problema conhecido como termo de dupla contagem (*Double Counting* - DC). Existem diferentes métodos LDA+U que podem ser diferenciados pela forma como se considera a correção do termo DC, entre os quais podemos citar o *Around Mean Field* (AMF) [10] para sistemas fracamente correlacionados, o *Full Localized Limited* (FLL) [11], para sistemas fortemente correlacionados e o da interpolação que deve ser aplicado para sistemas moderadamente correlacionados [11].

Atualmente, existem vários métodos de cálculos de estrutura eletrônica baseados em DFT, entre eles pode-se citar o do *pseudopotencial* (PP), *Projector Augmented Wave* (PAW), *Full Potential Linear Augmented Plane Waves* (FPLAPW) e *Linear Muffi-Tin Orbital* (LMTO). Estes representam técnicas de primeiros princípios (ou *ab initio*) para o cálculo autoconsistente da estrutura eletrônica e outras propriedades do estado fundamental dos sólidos cristalinos. Na prática, esses métodos são empregados através de robustos códigos computacionais, como, por exemplo, o WIEN2k [12], Elk-FPLAPW [13], VASP [14], SIESTA [15] e QUANTUM ESPRESSO [16]. A escolha de um ou de outro desses códigos está diretamente associado ao método de estrutura eletrônica que se encontra implementado ou até mesmo em termos das propriedades físicas dos sólidos que podem ser obtidas.

## 1.2 Manganita hexagonal multiferróica $\text{InMnO}_3$

Um dos principais temas de estudos da física da matéria condensada na atualidade é sobre a busca por novos materiais que combinem propriedades físicas diferentes para obter uma determinada funcionalidade. Essas propriedades podem ser encontradas nos materiais denominados de multiferróicos. Assim, para um material ser multiferróico é preciso que ele combine duas ou mais das ordenações ferróicas primárias (anti/ferromagnetismo, ferroeletricidade e ferroelasticidade) na mesma fase do composto. O interesse nesses materiais surge porque uma propriedade ferróica é geralmente modificada usando seu campo conjugado [17].

Na classe dos materiais multiferróicos, existem aqueles que combinam ferroeletricidade com o anti/ferromagnetismo e são denominados de magnetoelétricos. Um material que apresente essas características poderá ser utilizado em áreas de pesquisa do armazenamento de informação e da spintrônica. Um dos desafios na física da matéria condensada é, portanto, identificar mecanismos que forneçam magnetização e polarização elétrica (ou vice-versa) acopladas à temperatura ambiente [18].

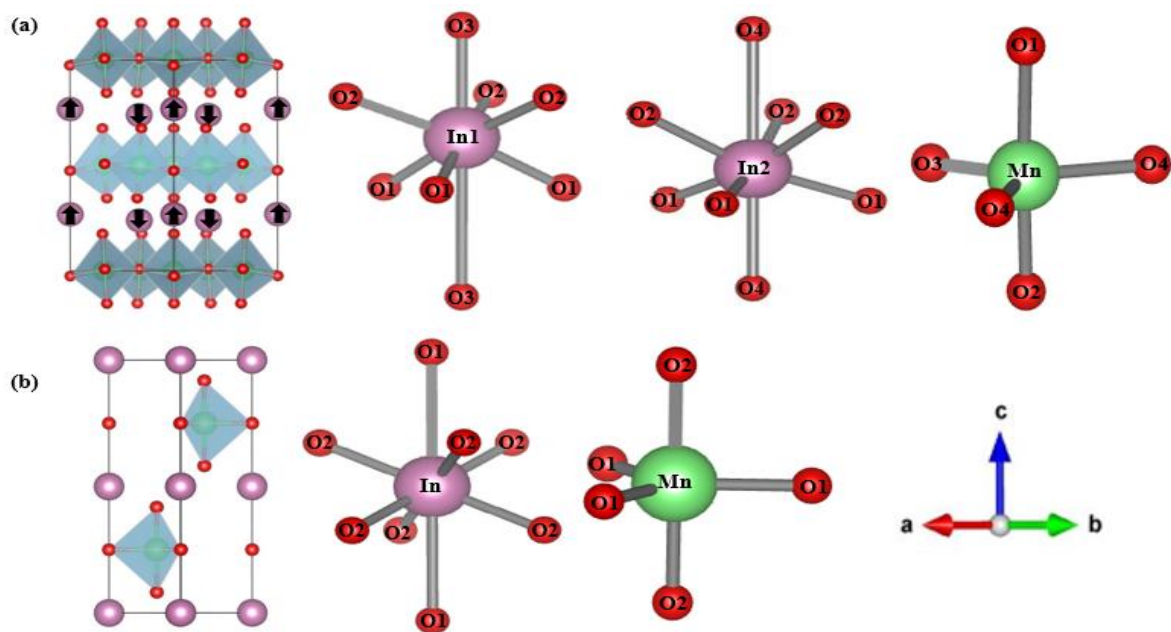
Em tais materiais, ao considerar as condições microscópicas para a coexistência de magnetismo e de ferroeletricidade, é preciso notar que, enquanto a natureza microscópica de ordenamento magnético é devido a uma interação de troca de momentos magnéticos predominantemente localizados, este não é o caso da ferroeletricidade (FE). Dependendo do material, vários modelos para a origem da FE foram propostos. Devido às diferentes origens da FE em materiais multiferróicos magnetoelétricos, eles foram classificados em dois tipos [19]. No caso do tipo I, as ordens ferroelétricas e magnéticas são independentes e o acoplamento magnetoelétrico observado é fraco. Para os magnetoelétricos do tipo II, a ordem magnética induz a FE e foi observado um acoplamento magnetoelétrico forte.

Entre os materiais magnetoelétricos mais estudados, podemos destacar a família das manganitas  $\text{RMnO}_3$  ( $R$  = íon terra-rara, Sc, Y ou In). Esses compostos podem cristalizar-se em condições normais de temperatura e pressão em uma estrutura ortorrômbica ( $R$  = La – Dy ou Bi) quando o raio iônico do átomo  $R$  é relativamente grande ou hexagonal ( $R$  = Ho – Lu ou Y e Sc) quando o raio iônico do átomo  $R$  é relativamente pequeno [20]. Na estrutura ortorrômbica, o ordenamento magnético do composto ocasiona a FE, enquanto que na estrutura hexagonal a origem da FE e magnetismo são atribuídos a fontes distintas [21]. Os compostos com estrutura

hexagonal  $\text{RMnO}_3$  (h-RMO) possuem uma temperatura de transição FE, denominada temperatura de Curie,  $T_C$ , entre 570 – 990 K, e uma temperatura de transição antiferromagnética (AFM), denominada temperatura de Néel,  $T_N$ , entre 70 – 130 K [22].

No caso particular do  $\text{h-InMnO}_3$  observa-se uma  $T_N$  abaixo de 50 K e uma  $T_C \sim 500$  K [23]. A fase FE é caracterizada por um grupo espacial  $P6_3\text{cm}$  (não centrossimétrico ou polar), enquanto que sua fase paraelétrica (PE), também hexagonal, é caracterizada por grupo espacial  $P6_3/\text{mmc}$  (centrossimétrico ou não-polar) [24]. Para maiores detalhes das respectivas estruturas cristalina nos grupos espaciais  $P6_3\text{cm}$  e  $P6_3/\text{mmc}$ , ver Figura 1.1. Ao lado de cada estrutura cristalina, são mostradas as estruturas locais por volta do In e do Mn. Na fase FE, o volume da célula unitária é aproximadamente três vezes o volume da célula na fase PE, sendo os parâmetros de rede entre as duas fases relacionados por  $a_{PE} = \frac{1}{\sqrt{3}}a_{FE}$  e  $c_{PE} = c_{FE}$ .

A distorção FE em  $P6_3\text{cm}$  é resultado do deslocamento assimétrico ao longo do eixo c dos íons  $\text{In}^{3+}$  quando o sistema muda da fase PE para a fase FE. As consequências diretas desse fato são duas: (1) a estrutura local bipiramidal em torno do Mn (bipirâmide  $\text{MnO}_5$ ) fica inclinada em relação ao eixo c hexagonal da célula unitária e (2) o comprimento das ligações In-O ao longo do eixo c se tornam desiguais (In1-O3 e In2-O4). Assim, da fase PE para FE, os átomos de In passam a ocupar duas posições cristalograficamente inequivalentes (In1 e In2).



**Figura 1.1:** Estruturas cristalinas do  $\text{InMnO}_3$  nas fases hexagonais (a) polar com grupo espacial  $P6_3\text{cm}$  e (b) não-polar,  $P6_3/\text{mmc}$ . As estruturas locais em torno do Mn ( $\text{MnO}_5$ ) e do In ( $\text{InO}_8$ ) são também ilustradas.



Embora tenha sido a descrição anterior aceita por um longo tempo (abaixo de 500 K uma fase FE -  $P6_3cm$  e acima desta temperatura uma fase PE -  $P6_3/mmc$ ), a partir do trabalho de Belik *et al.* [25], esse modelo foi questionado, pois eles observaram em cerâmicas de h-InMnO<sub>3</sub> que abaixo de 250 K, o material não exibia polarização elétrica espontânea, isto é, assumiram que o h-InMnO<sub>3</sub> não seria FE.

Motivado pelo último trabalho e a fim de contribuir para a elucidação do fato de o composto h-InMnO<sub>3</sub> exibir ou não FE próximo à temperatura ambiente, Kumagai *et al.* [26] realizou uma série de experimentos (difração de raios-X, XRD, microscopia de força piezoelétrica, PFM, e geração de segundo harmônico, SHG) em amostras policristalinas de h-InMnO<sub>3</sub>. Novamente, embora eles tenham detectado através do XRD bons parâmetros de refinamento da estrutura para ambos os grupos espaciais cristalográficos  $P6_3cm$  (polar e não-centrossimétrico) e  $P\bar{3}c$  (não-polar e centrossimétrico), eles encontraram através de cálculos baseados na DFT que o grupo espacial cristalográfico  $P\bar{3}c$  é energeticamente mais favorável. Além disso, os experimentos de PFM e SHG não detectaram FE em temperatura ambiente ou em temperaturas mais baixas. Resultados que corrobora com o trabalho de Belik *et al.* [25]. No trabalho de Kumagai *et al.* [26] foi ainda verificado através dos cálculos DFT que a fase  $P\bar{3}c$  se torna mais energeticamente favorável do que a  $P6_3cm$  sob tensão.

Yu *et al.* [27] and Bekheet *et al.* [28], porém, realizando medidas em amostras monocristalinas de h-InMnO<sub>3</sub> não concordaram com a descrição de que à temperatura ambiente o referido composto cristaliza-se no grupo espacial centrossimétrico  $P\bar{3}c$ . É importante ressaltar que no trabalho de Bekheet *et al.* [28] foram utilizadas as mesmas técnicas experimentais do trabalho de Kumagai *et al.* [26]. Bekheet *et al.* [28] mostraram também que o h-InMnO<sub>3</sub> na fase polar sofre uma transição de fase reversível para a estrutura  $P6_3/mmc$  (não-polar) à temperatura de 973 K.

Um dos últimos trabalhos que investigou a FE em h-InMnO<sub>3</sub> foi realizado por Huang *et al.* [29]. Neste estudo, utilizando-se de um conjunto de técnicas experimentais foi concluído que o estado fundamental para h-InMnO<sub>3</sub> deve ser com grupo o espacial polar  $P6_3cm$ . Porém, a simetria não-polar  $P\bar{3}c$  deve existir em altas temperaturas, sendo destruída abaixo da temperatura ambiente.

Por fim, Lee *et al.* [30] repetiu alguns dos cálculos realizados por Kumagai *et al.* [26] e, no entanto, verificou que o estado fundamental deveria ser atribuído ao grupo espacial  $P6_3cm$ . Por outro lado, a fase  $P\bar{3}c$  do material seria energeticamente mais favorável sob efeito de

compressão. É importante ressaltar que esses dois últimos trabalhos utilizaram mesmo método de cálculo de estrutura eletrônica (PAW), funcional de troca e correlação eletrônica (GGA+U), valor de U (4,0 eV), código computacional (VASP) e alguns parâmetros de cálculos que ficaram evidentes nos trabalhos.

Analisando com mais cuidado as discussões no trabalho de Kumagai *et al.* [26] verifica-se que eles avaliaram a estabilidade das fases cristalinas considerando a energia total calculada em duas situações: (1) com a estrutura cristalina não otimizada, isto é, simulando os parâmetros de rede e posições atômicas como dados pelo experimento, e (2) otimizando totalmente a estrutura cristalina, isto é, com os parâmetros de rede e as posições atômicas relaxados. Para o primeiro caso, eles verificaram que a diferença de energia entre as fases  $P6_3cm$  e  $P\bar{3}c$  era de 200 meV, favorável à fase  $P\bar{3}c$ . No entanto, no segundo caso, constatou-se que a diferença de energia entre as duas fases é próxima de zero. Esse resultado está de acordo com o de Lee *et al.* [30] que obtiveram uma diferença de 2 meV com a estrutura cristalina totalmente otimizada.

Outra discussão traçada nesses dois últimos trabalhos foi sobre a natureza das ligações químicas responsáveis pela origem eletrônica da FE do material. Um trabalho anterior a esses dois [31], também do grupo da Ref. [30], tinha mostrado que o modelo “ $d^0$ -ness” da FE proposto para o h-YMnO<sub>3</sub> não deveria se aplicar ao caso do h-InMnO<sub>3</sub>, tendo em vista que o íon In<sup>3+</sup> é caracterizado pelos estados 4d completamente cheios. Porém, poder-se-ia considerar mistura de orbitais  $4dz^2-2p_z$  intra-atômicos do In, seguido pela assimetria da ligação covalente  $4dz^2$  do In com  $2p_z$  do O ao longo do eixo c na fase FE. Kumagai *et al.* [26] discordou do modelo anteriormente proposto tendo em vista que os estados 4d do In são muito abaixo do nível de Fermi ( $\sim -13$  eV) e, portanto, não devem participar das ligações químicas do material.

### 1.3 Objetivo

Diante das divergências encontradas na literatura acerca da fase cristalina do estado fundamental para o  $\text{h-InMnO}_3$  e da natureza das ligações químicas responsáveis pela distorção FE nesse material, o presente trabalho, utilizando-se de cálculos baseados na DFT, tem por objetivo geral re-examinar esses dois aspectos mencionados. De maneira mais específica, pretende-se:

- Mostrar qual das fases cristalinas ( $P6_3cm$  e  $P\bar{3}c$ ) sob condições normais é a do estado fundamental. Nesse sentido, foram realizados cálculos com e sem a relaxação das posições atômicas do material mantendo constante os parâmetros de rede;
- Verificar a influência do valor de  $U$  para a determinação da fase cristalina do estado fundamental do  $\text{h-InMnO}_3$ , nos valores de momentos magnéticos do Mn e na energia de *gap* do  $\text{h-InMnO}_3$ ;
- Verificar sob condições de tensão e compressão na célula unitária do  $\text{h-InMnO}_3$  a fase cristalina energeticamente mais estável;
- Determinar a estrutura eletrônica da banda de valência e de condução do material nas diferentes fases cristalinas ( $P6_3cm$ ,  $P\bar{3}c$  e  $P6_3/mmc$ );
- Reavaliar a origem eletrônica da distorção FE no  $\text{h-InMnO}_3$ .

## Capítulo 2

# **FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Problema quântico de muitos corpos

Um dos problemas fundamentais em física da matéria condensada envolve o estudo das propriedades eletrônicas dos materiais, que é de grande importância para que se entenda o comportamento de sistemas tais como: moléculas, cristais e etc. Nos sólidos em geral, as propriedades físicas podem ser obtidas através de tratamentos que podem envolver desde abordagens clássicas a quânticas [32].

No tratamento quântico pode-se citar os métodos de cálculos baseados na Teoria de Hartree-Fock (THF) [4,5] e do Funcional da Densidade (DFT) [6]. Os métodos baseados na THF baseiam-se na escolha de uma base de funções de onda eletrônicas escritas na forma de um determinante, como já citado na introdução, o chamado determinante de Slater. Essa abordagem leva ao aparecimento de um termo no hamiltoniano do sistema, denominado de termo de troca, cuja expressão geral é obtida de forma exata. Por outro lado, o termo de correlação eletrônica não está presente. Os métodos baseados na DFT mostram avanço em relação aos métodos baseados na THF pois na DFT leva-se em consideração tanto o termo de troca quanto o de correlação eletrônica.

### 2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Em geral, as propriedades estruturais e eletrônicas de um sistema atômico, molecular ou sólido, são obtidas resolvendo a equação de Schrödinger independente do tempo. Para isso, é necessário ter conhecimento da função de onda  $\Psi$  do sistema, a qual será solução da equação:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (2.1)$$

onde  $\hat{H}$  é o operador hamiltoniano e  $E$  é a energia do sistema.

O hamiltoniano de um sistema eletrônico constituído de  $M$  núcleos e  $N$  elétrons é dado por [33]:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{ele} = & -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_I^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_I^M \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \\ & + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_I^M \sum_{J \neq I}^M \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|},\end{aligned}\quad (2.2)$$

ou simplesmente,

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{T}_M + \hat{V}_{eM} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{MM} \quad (2.3)$$

onde  $i$  e  $j$  sendo os índices que especificam os elétrons do sistema,  $I$  e  $J$  especificam os núcleos atômicos,  $r_i$  é a coordenada do elétron  $i$ ,  $R_I$  é a coordenada do núcleo  $I$  e  $Z_I$  é o número atômico do átomo  $I$ . Assim, temos na equação (2.3) o primeiro e o segundo termo do lado direito representando a energia cinética referente aos elétrons e aos núcleos, respectivamente. Os três últimos termos do lado direito, referem-se à interação coloumbiana entre, elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo.

Percebe-se que o hamiltoniano (2.3) é bastante complicado, pois leva em consideração interações do tipo elétron-elétron e elétron-núcleo. Para simplificar esse hamiltoniano, pode-se realizar o desacoplamento do movimento eletrônico do nuclear.

Como os núcleos atômicos possuem uma massa muito maior que a massa dos elétrons ( $M \sim 2000 m_e$ ) [34], podemos considera-los como se eles estivessem em posições fixas em relação ao movimento eletrônico. Com tal consideração, podemos retomar a equação (2.2) onde o termo da energia cinética em relação ao núcleo torna-se nulo e o termo de interação núcleo-núcleo torna-se uma constante. Esta é a conhecida aproximação de Born-Oppenheimer. Considerando essa aproximação, a equação (2.2) pode ser reescrita como:

$$\hat{H}_{ele} = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_I^M \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|}, \quad (2.4)$$

ou

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee} \quad (2.5)$$

onde  $\hat{V}_{ext}$  refere-se ao termo de energia potencial dos elétrons sujeito a um potencial externo proveniente dos núcleos atômicos. Será nesse termo que se encontrará todas as informações que fará distinguir um sistema de muitos corpos interagentes de outro.

Com a aproximação de Born-Oppenheimer foi possível reduzir a equação (2.2) a (2.4), sendo essa última mais simples em comparação à anterior. Porém, mesmo com tal simplificação, (2.5) ainda é um hamiltoniano complicado, pois envolve um termo de repulsão elétron-elétron, isto é, envolve o movimento acoplado de todos os elétrons do sistema. Para contornar essa situação, pode-se, por exemplo, transformar o problema de muitos corpos interagentes em vários problemas de um único corpo que sente o campo médio devido aos demais elétrons.

Como citado no início do capítulo, podemos empregar os métodos de cálculos baseados na THF ou na DFT para tentar resolver esse problema. No entanto, sabemos que o primeiro método não leva em consideração a correlação eletrônica. Assim, empregaremos os métodos baseados na DFT que leva em consideração na sua formulação a troca e a correlação eletrônica de forma aproximada.

## 2.3 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Diferentemente dos métodos baseados na THF, onde busca-se determinar a função de onda do sistema para a obtenção de propriedades físicas de interesse, a DFT baseia-se na função densidade de probabilidade eletrônica, ou simplesmente densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ . Na DFT a densidade eletrônica é usada a fim de se obter a solução de uma equação de autovalores e autovetores cuja energia total corresponde a do estado fundamental do sistema em estudo.

A DFT surgiu nos anos 60 com a formulação de dois teoremas devido a Hohenberg e Kohn [6]. Porém, a aplicação prática dos dois teoremas foi desenvolvida por Kohn e Sham [7]. A seguir, discutir-se-á brevemente sobre os teoremas e as equações de Kohn e Sham que tornaram os teoremas uma ferramenta prática para o cálculo de estrutura eletrônica do estado fundamental de sólidos cristalinos.

### 2.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

A Teoria do Funcional da Densidade tem como base principal os dois teoremas de Hohenberg-Kohn, em que esses teoremas mostram que, obtendo-se a densidade eletrônica do estado fundamental, é possível encontrar a energia do estado fundamental.

O primeiro teorema nos diz que existe uma correspondência um pra um entre a densidade eletrônica do estado fundamental,  $\rho(\vec{r})$ , de um sistema multi-eletrônico, e o potencial externo,  $V_{ext}$ . Como resultado, o valor esperado do estado fundamental de qualquer observável  $\hat{O}$  é um funcional único de  $\rho(\vec{r})$  também no estado fundamental, ou seja,

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho] \quad (2.6)$$

O segundo teorema nos diz que a verdadeira  $\rho(\vec{r})$  do estado fundamental é aquela que minimiza o funcional energia total  $E[\rho]$ . Assim, da equação (2.6), para  $\hat{O}$  o hamiltoniano  $H$ , a energia total do estado fundamental deve ter a seguinte forma,

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \langle \psi | T_e + V_{ee} | \psi \rangle + \langle \psi | V_{ext} | \psi \rangle \\ E[\rho] &= F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Sendo que,

$$F_{HK}[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.8)$$

onde  $F_{HK}[\rho]$  é um funcional universal da densidade eletrônica para qualquer sistema de muitos elétrons. Um valor mínimo para a energia total do estado fundamental é atingido quando a densidade do estado fundamental corresponder ao potencial externo  $V_{ext}[\rho]$  (potencial de atração entre o elétron e o núcleo). Para isso é necessário usar o princípio variacional, como mostrado a seguir [35].

### 2.3.2 Equações de Kohn-Sham

Em 1965, Kohn e Sham [7] transformaram a DFT em uma ferramenta prática. Isso só foi possível a partir da análise dos teoremas de Hohenberg-Kohn, donde infere-se que para se obter a solução de um problema de muitos corpos interagentes é necessário que se conheça a



forma explícita do funcional universal,  $F_{HK}[\rho]$ . Sabendo que o principal problema se encontrava no termo,  $F_{HK}[\rho]$ , devido a efeitos quânticos de troca e correlação, Kohn e Sham propuseram a substituição do problema original (sistema de muitos corpos interagente) por um problema auxiliar (sistema não interagente). Esse sistema trata os elétrons de forma independente, onde interage apenas com o campo resultante das médias das posições dos outros elétrons [36].

A equação (2.7) não pode ser usada pelo fato de não se conhecer os funcionais  $T_e[\rho]$  e  $V_{ee}[\rho]$ . Com a consideração do sistema não interagente, pode-se definir um  $\Delta T_e[\rho]$ , como sendo a diferença entre a energia cinética média do estado fundamental entre o sistema real  $T_e[\rho]$  e o sistema de elétrons não interagentes  $T_s[\rho]$ . Isto é,

$$\Delta T_e[\rho] \equiv T_e[\rho] - T_s[\rho] \quad (2.9)$$

Assim, como foi feita a correção para a energia cinética, é necessário também que se faça para o termo  $V_{ee}[\rho]$ . Definimos um  $\Delta V_{ee}[\rho]$  como sendo a diferença entre o tratamento dos elétrons no sistema real e sistema fictício (elétrons não interagentes), sendo que esse último leva em conta a energia clássica de repulsão dos elétrons. Logo,

$$\Delta V_{ee}[\rho] = V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.10)$$

Portanto a energia dada na equação (2.7) pode ser re-escrita como

$$E[\rho] = \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} + T_s[\rho] + \underbrace{\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'}_{V_H[\rho]} + \underbrace{\Delta T_e[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho]}_{E_{xc}[\rho]}$$

ou

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_H[\rho] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[\rho] \quad (2.11)$$

onde o primeiro termo do lado direito da equação (2.11) corresponde ao termo da energia cinética do sistema de elétrons não interagentes, o segundo representa a repulsão clássica dos

elétrons (termo de Hartree), o terceiro termo é o potencial externo de atração entre os elétrons e o núcleo e o quarto termo é o funcional energia de troca e correlação eletrônica.

Em (2.11), o termo  $E_{xc}[\rho]$  carrega não só contribuições quânticas devido a energia cinética de correlação eletrônica,  $\Delta T_e[\rho] \equiv T_e[\rho] - T_s[\rho]$ , mas também correções quânticas devido às interações ocorridas entre pares de elétrons,  $\Delta V_{ee}[\rho] = V_{ee}[\rho] - V_H[\rho]$ , essas interações decorrem da energia de troca, que por sua vez, está relacionado ao princípio de exclusão de Pauli e também da repulsão de Coulomb, isto é, repulsões instantâneas sofridas pelos elétrons. Nesse último é necessário incorporar-se correções de auto-interação devido ao fato de permitir que um dado elétron interaja com seu próprio campo. Temos que:

$$\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \iint |\varphi_i^{KS}(\vec{r})|^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} |\varphi_j^{KS}(\vec{r}')|^2 d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.12)$$

Na (2.12) o somatório duplo permite  $i=j$ , caso isso ocorra a interação coulombiana seria descrita de maneira errada, isto é, o elétron interagiria consigo mesmo e isso não teria sentido físico.

A ideia principal de Kohn-Sham consiste em assumir que a densidade do estado fundamental do sistema auxiliar tem a mesma densidade do sistema real.

O segundo teorema de Hohenberg e Kohn garante que podemos encontrar  $\rho(\vec{r})$ , minimizando a energia  $E[\rho]$ . Para que isso seja possível é necessário o uso do princípio variacional. Assim, a energia mínima é aquela que satisfaça a equação variacional:

$$\delta(E[\rho]) = 0 \quad (2.13)$$

Sujeito a condição  $\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N$ , podemos obter:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \left[ \frac{\delta V_H[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) \right] \quad (2.14)$$

Os termos entre colchetes na equação (2.14) podem ser interpretados como um potencial efetivo,

$$V_{eff}(\vec{r}) = v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}), \quad (2.15)$$

o qual o sistema de elétrons não interagentes está submetido. Em que, o primeiro termo do lado direito da equação (2.15) é o potencial de Hartree,  $v_H(\vec{r}) = \frac{\delta V_H[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}$ , o segundo é o potencial de troca e correlação eletrônico,  $v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}$ , e o terceiro é o potencial externo.

Entretanto, por analogia, podemos considerar que no sistema de elétrons interagentes, cada elétron move-se sob a influência de um potencial efetivo,  $V_{eff}(\vec{r})$ . Essa analogia é possível não só devido a troca do termo de energia cinética, mas também do termo de interação entre elétrons do sistema original por outros termos, em que transfere os efeitos de muitos corpos para o potencial de troca e correlação eletrônico. Logo, o hamiltoniano para o sistema de elétrons não interagentes é dado por:

$$H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V_{eff}(\vec{r}) \quad (2.16)$$

A equação (2.16) é conhecida como hamiltoniano de Kohn e Sham.

Assim, a partir de  $H_{KS}$  é possível montar uma equação de autovalores e autovetores de Kohn-Sham da forma:

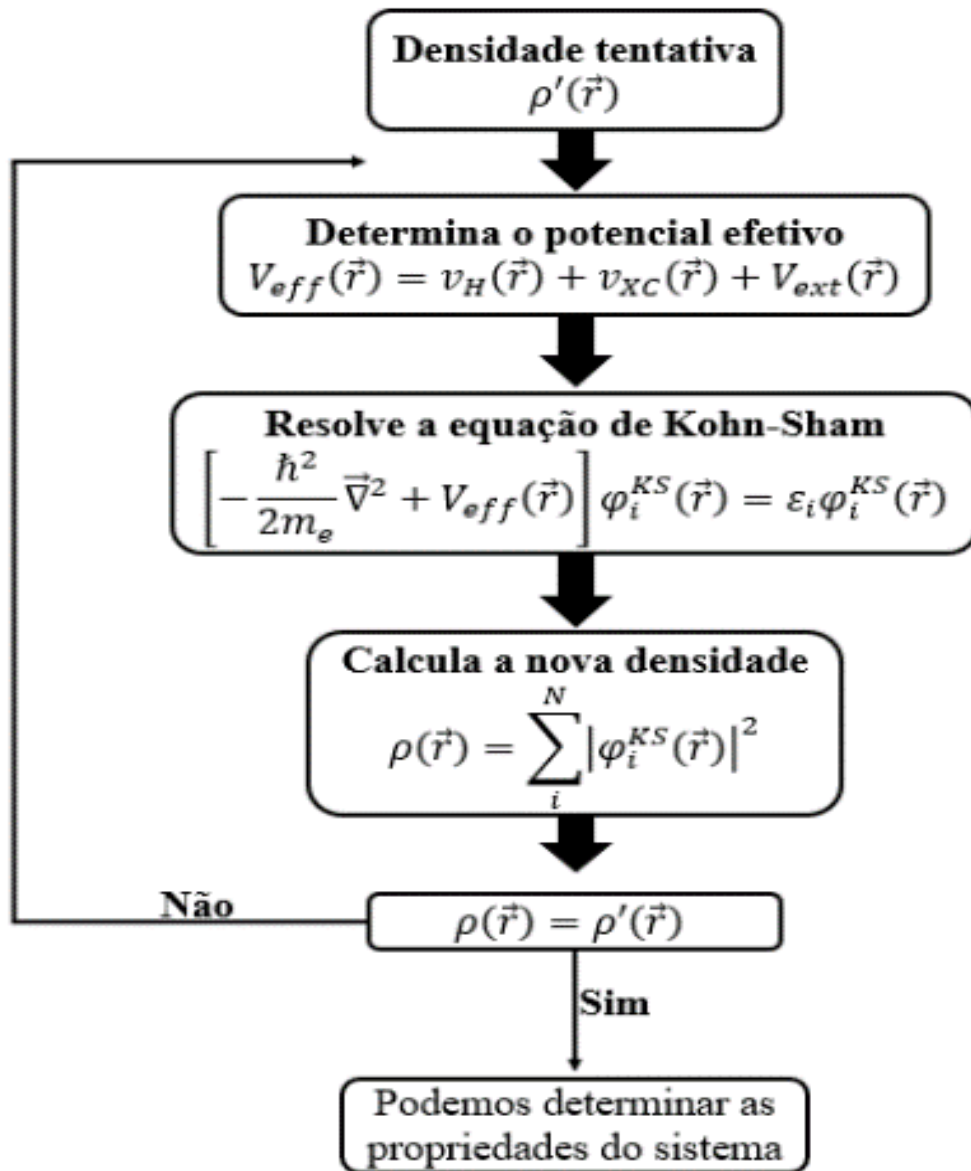
$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i^{KS}(\vec{r}) \quad (2.17)$$

onde  $\varphi_i^{KS}$  são os orbitais de Kohn-Sham e  $\varepsilon_i$  são os autovalores de Kohn-Sham. Os termos  $\varphi_i^{KS}$  e  $\varepsilon_i$  não representam as funções de onda e energias dos elétrons do sistema, respectivamente. Eles apenas descrevem partículas fictícias sem significado físico. A relação se dá através do fato de que, a soma sobre todas as densidades dessas partículas fictícias dá exatamente a densidade eletrônica do estado fundamental.

Resolvendo a equação (2.17), é possível encontrar os autovalores e os autovetores, e a partir daí se constrói a  $\rho(\vec{r})$  do estado fundamental:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\varphi_i^{KS}(\vec{r})|^2 \quad (2.18)$$

Assim, as equações (2.17) e (2.18) são chamadas equações de Kohn-Sham. Nota-se que na equação (2.17) o potencial efetivo depende da densidade eletrônica,  $\rho(\vec{r})$ , essa por sua vez depende dos orbitais de Kohn-Sham,  $\varphi_i^{KS}(\vec{r})$ , como mostra a equação (2.18), esses termos devem ser calculados. Para resolver esse problema, é preciso adotar o procedimento de cálculo autoconsistente, ilustrado na figura 2.1.



**Figura 2.1:** Ciclo do cálculo autoconsistente para resolver a equação de Kohn-Sham.

O procedimento autoconsistente consiste em: inicia-se com uma densidade tentativa,  $\rho'(\vec{r})$ , essa é utilizada para calcular o potencial efetivo,  $V_{eff}(\vec{r})$ , sendo que este servirá para a

construção do hamiltoniano de Kohn-Sham e assim resolver a equação de Kohn-Sham, a partir da resolução dessa equação obtém-se os autovalores,  $\varepsilon_i$ , e as autofunções,  $\varphi_i^{KS}(\vec{r})$ . Com estes orbitais, agora é possível a construção de uma nova densidade eletrônica,  $\rho(\vec{r})$ . Para finalizar o processo autoconsistente, compara-se a densidade de saída,  $\rho(\vec{r})$ , com a densidade dada inicialmente,  $\rho'(\vec{r})$ , se  $\rho(\vec{r}) = \rho'(\vec{r})$  o cálculo estará convergido e a partir daí é possível determinar as propriedades de interesse do sistema. Como em geral nos primeiros ciclos, as densidades são diferentes, adota-se um processo de mistura de  $\rho(\vec{r})$  com  $\rho'(\vec{r})$  para gerar um nova densidade de entrada e a partir de então recomeçar o ciclo autoconsistente, esse processo é repetido até que seja atingido um critério de convergência previamente estabelecido e considerado confiável.

## 2.4 Aproximações para o Funcional de Troca e Correlação Eletrônica

Ao resolver o problema através do cálculo autoconsistente, temos ainda um outro a resolver, a escolha da aproximação para o funcional energia de troca e correlação,  $E_{XC}[\rho]$ . A verdadeira forma dela não é conhecida, por isso se faz necessário adotar aproximações [37]. Assim, ao longo dos anos, desde a década de sessenta, foram desenvolvidos diversos tipos de aproximações para o funcional energia de troca e correlação eletrônica, as quais atualmente podem ter caráter local, semi-local e não-locais [38]. Na aproximação local considera-se que a densidade eletrônica varia lentamente em cada ponto do espaço tendo, assim, um caráter local, na semi-local além de considerar a densidade eletrônica num ponto  $\vec{r}$ , considera-se também o gradiente da densidade em torno de sua vizinhança, não-local também chamados de híbridos, que mistura características do método de Hartree-Fock com a DFT. Apesar de todos os esforços realizados nesta área, ainda se busca por aproximações cada vez melhores. A qualidade dos cálculos baseados em DFT é determinada por uma escolha adequada para  $E_{XC}[\rho]$ , isto é, a reprodução de uma determinada propriedade física do sistema pode ser influenciada pela a escolha desta aproximação.

### 2.4.1 Aproximação da Densidade Local (LDA)

A aproximação da Densidade Local (*Local Density Approximation*-LDA) foi desenvolvida por Kohn e Sham em 1965, sendo uma das primeiras aproximações a ser utilizada para conhecer o termo de troca e correlação eletrônica. A consideração feita para essa aproximação é substituir o funcional de troca e correlação do sistema de muitos elétrons não homogêneo pelo funcional de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo. Nesta aproximação, considera-se que a densidade eletrônica,  $\rho(\vec{r})$ , varia lentamente no espaço, de modo que o gás de elétrons seja considerado localmente uniforme em um pequeno elemento de volume  $d\vec{r}$ . Assim, cada pequeno elemento de volume  $d\vec{r}$  contribui para  $E_{XC}[\rho]$  com uma quantidade de  $\varepsilon_{XC}$ . Logo, a energia de troca e correlação,  $E_{XC}[\rho]$ , na aproximação LDA pode ser escrita como:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.19)$$

onde  $\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$  é a energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneo com uma densidade local  $\rho(\vec{r})$ .

Na LDA a energia de troca e correlação,  $\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$ , pode ser escrita como a soma da energia de troca e energia de correlação, ou seja,

$$\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_X(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_C(\rho(\vec{r})) \quad (2.20)$$

Logo, podemos re-escrever a equação (2.19) como

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) [\varepsilon_X(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_C(\rho(\vec{r}))] d\vec{r} \quad (2.21)$$

o termo de troca,  $\varepsilon_X(\rho(\vec{r}))$ , é conhecido analiticamente, enquanto que o termo de correlação,  $\varepsilon_C(\rho(\vec{r}))$ , pode ser encontrado via cálculos de Monte Carlo quântico [37].

## 2.4.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

A Aproximação do Gradiente Generalizado (*Generalized Gradient Approximation* – GGA) é uma aproximação de caráter semi-local, pois além de levar em conta a densidade eletrônica,  $\rho(\vec{r})$ , na região infinitesimal em torno de  $\vec{r}$ , considera também o gradiente da densidade eletrônica,  $\nabla\rho(\vec{r})$ , em torno de uma vizinhança. Assim, a expressão para essa aproximação é dada por:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.22)$$

onde  $f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$  é uma função que depende da densidade e de seu gradiente. Portanto, na GGA essa função pode assumir diferentes formas. Essas formas podem variar de acordo com o tipo de parametrização. As parametrizações mais conhecidas são as desenvolvidas por Wu e Cohen (WC) [39] e Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) e (PBEsol) [40].

Em geral, tanto a LDA como a GGA apresentam bons resultados para uma série de sistemas e algumas de suas propriedades físicas. Porém, ambas as aproximações falham ao descrever o *band gap* de semicondutores e isolantes em relação àqueles previstos experimentalmente e, também, não descrevem bem as propriedades de sistemas contendo elétrons fortemente correlacionados. Nessa classe, destacam-se os óxidos semicondutores, metais e intermetálicos com orbitais d e f semi-ocupados que participam das bandas de valência do material [41].

Para contornar esses problemas foram desenvolvidas outras formas de aproximações para a energia de troca e correlação eletrônica. Para citar algumas, existem os funcionais híbridos [42], no qual misturam características do método Hartree-Fock com a DFT, porém há um custo computacional relativamente alto e portanto a LDA/GGA+  $U_{\text{eff}}$  descreve bons resultados com um custo computacional menor que os funcionais híbridos.

## 2.5 Polarização de spin na DFT

O formalismo empregado até aqui através da DFT envolveu apenas a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ , como variável fundamental. No entanto, é comum termos uma formulação que emprega uma densidade para cada spin,  $\rho \uparrow (\vec{r})$  e  $\rho \downarrow (\vec{r})$ , sendo que agora possuirá duas

variáveis fundamentais. Assim, para o sistema não interagente, ambas as densidades de spin devem ser reproduzidas através da aplicação de dois potenciais efetivos,  $V_{s,\uparrow}(\vec{r})$  e  $V_{s,\downarrow}(\vec{r})$ . Essa é uma extensão da DFT conhecida como spin-DFT (SDFT). Logo, a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  e densidade de magnetização de spin  $m(\vec{r})$  são dadas por:

$$\rho(\vec{r}) = \rho \uparrow (\vec{r}) + \rho \downarrow (\vec{r}) \quad (2.23)$$

$$m(\vec{r}) = \mu_0 (m \uparrow (\vec{r}) - m \downarrow (\vec{r})) \quad (2.24)$$

onde  $\mu_0 = \frac{q\hbar}{2mc}$  é o magneton de Bohr.

Para os teoremas de Hohenber-Kohn e as equações de Kohn-Sham no SDFT é necessário indexar termos de spin *up* e *down* nas densidades eletrônicas.

Na SDFT, a equação de autovalores e autovetores de Kohn-Sham é escrita da seguinte forma:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V_{s\sigma}(\vec{r}) \right] \varphi_{i\sigma}^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_{i\sigma} \varphi_{i\sigma}^{KS}(\vec{r}) \quad (2.25)$$

onde  $V_{s\sigma}(\vec{r}) = V_{\sigma}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC,\sigma}(\vec{r})$  é o potencial efetivo sentido por uma partícula  $i$  de spin  $\sigma = \pm 1$ . Em um cálculo não-relativístico, o termo de Hartree não depende do rótulo de spin e o termo  $V_{XC,\sigma}(\vec{r})$  é deduzido da seguinte forma:

$$V_{XC,\sigma}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}^{SDFT}[\rho \uparrow, \rho \downarrow]}{\partial \rho_{\sigma}(\vec{r})} \quad (2.26)$$

Se a direção dos spins não é uniforme no espaço, é necessária uma formulação de SDFT na qual a magnetização de spin não é escalar [43].

## 2.6 Método +U

Tanto a LDA quanto a GGA, quando empregada a um sistema em estudo, apresentam bons resultados para os estados (s e p), por exemplo, propriedades eletrônicas. A LDA/GGA descreve o caráter orbital das bandas, porém há muitas outras formas mais sofisticadas de



aproximações, mas infelizmente não descreve o *band gap* de maneira correta. Assim, uma alternativa para contornar essa situação, ocorre quando é adicionado um termo  $+U$  (ou parâmetro  $U$ ) a essas aproximações. A ideia foi baseada no modelo de Hubbard. Esse termo possui a função de corrigir a forte interação de Coulomb dos elétrons localizados ( $d$  e  $f$ ) que não estão descritos corretamente pela LDA/GGA. O método LDA/GGA+  $U_{\text{eff}}$  é uma das aproximações mais comuns empregada para o estudo de compostos em que contém metais terras-raras ou metais de transição, como é o caso do sistema em estudo dessa dissertação ( $\text{InMnO}_3$ ).

No método  $+U$ , os elétrons de um determinado sistema em particular podem ser divididos em duas categorias: elétrons ( $s$  ou  $p$ ), chamados de elétrons itinerantes e que são bem descritos através da LDA/GGA (ou  $U_{\text{eff}} = 0$ ) e os elétrons ( $d$  ou  $f$ ) formado pelos elétrons mais localizados, sendo necessário o uso da LDA/GGA+  $U_{\text{eff}}$ , ou seja,  $U_{\text{eff}} \neq 0$ . A expressão do funcional energia de troca e correlação eletrônica no método  $+U$  é descrita da seguinte forma [8]:

$$E^{LDA+U_{\text{eff}}}[\rho^\sigma(\vec{r}), \{n^\sigma\}] = E^{LSDA}[\rho^\sigma(\vec{r})] + E^U[\{n^\sigma\}] - E_{dc}[\{n^\sigma\}] \quad (2.27)$$

onde  $E^{LSDA}[\rho^\sigma(\vec{r})]$  é o funcional energia LDA/GGA que depende somente da densidade eletrônica,  $\rho(\vec{r})$ , ou da densidade e seu gradiente.  $E^U[\{n^\sigma\}]$  representa o termo de Hubbard, ou seja, a interação elétron-elétron dos  $n$  elétrons localizados. Por fim,  $E_{dc}[\{n^\sigma\}]$  é o termo conhecido como de dupla contagem (*double counting* – dc). Esse último termo é usado para subtrair a energia de Coulomb adicionada em  $E^U$  que já foi incluída no termo  $E^{LDA}$  e  $\sigma = \pm 1$  índice de spin.

Não existe uma forma única para o termo  $E_{dc}$  e, por conta disso, diferentes formas LDA/GGA +  $U_{\text{eff}}$  para o termo de dupla contagem são conhecidos. Entre elas podemos citar: a *Fully Localized Limit* (FLL) [11], indicado para sistemas fortemente correlacionados, *Around Mean Field* (AMF) [10], apropriado para sistemas fracamente correlacionados.

Em resumo, com o emprego do método  $+U$  em sistemas que contém bandas eletrônicas localizadas no nível de Fermi, podemos ter uma descrição mais correta das propriedades de interesse, ou seja, uma melhor concordância quando comparadas resultados experimentais, fazendo com que se tenha uma maior confiabilidade nos resultados obtidos.

## 2.7 Função de base LAPW

### 2.7.1 Funções de base

Para resolver as equações de Kohn-Sham (2.17) e (2.18) de forma prática, ou seja, através da realização dos cálculos autoconsistentes, é necessário que se faça uma escolha adequada para os orbitais de Kohn-Sham,  $\varphi_i^{KS}(\vec{r})$ . Essa escolha deve ser feita com a expansão desses orbitais em termos de um conjunto de funções de base, logo:

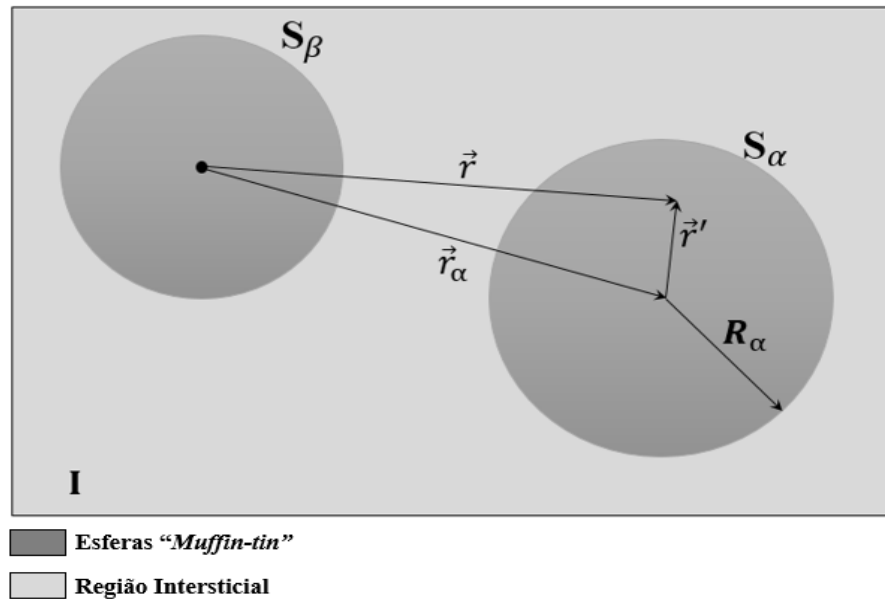
$$\varphi_i^{KS}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^J c_{ij} \varphi_j^b(\vec{r}) \quad (2.28)$$

onde  $\varphi_j^b(\vec{r})$  são as funções de base,  $c_{ij}$  são os coeficientes da expansão a serem determinados e  $J$  determina o tamanho do conjunto de funções de base, que a princípio possui dimensão infinita. Na prática, é inviável a resolução desse problema com dimensão infinita e se faz necessário que o conjunto de funções de base seja limitado, isto é, deve possuir uma dimensão finita [35]. Assim, quanto maior o número de funções de base,  $J$ , melhor será a aproximação para os orbitais de Kohn-Sham. Por outro lado, maior será o custo computacional na realização dos cálculos. Uma escolha conveniente é aquela que leve em consideração a eficiência e o custo computacional na resolução do problema. Assim, em busca dessa escolha conveniente, vários conjuntos de funções de base foram propostos ao longo dos últimos anos, entre aquelas mais conhecidas temos: Combinação linear de orbitais atômicos (LCAOs), Ondas planas, *Augmented Plane Wave* (APW), *Linear Augmented Plane Wave* (LAPW), *Linear Muffin-tin Orbital* (LMTO) etc. A seguir, serão abordados apenas as funções de base de interesse para o presente trabalho, ou seja, as funções de base APW e LAPW.

### 2.7.2 Base APW

A base APW foi proposta por Slater [44], cuja ideia principal é a divisão do espaço cristalino em duas diferentes regiões: as esferas *muffin-tin* e a região intersticial, conforme mostra a figura 2.2. As esferas *muffin-tin* representam regiões próximas aos núcleos atômicos. Na região definida pelas esferas *muffin-tin*, o potencial eletrônico é bastante oscilante. Além

disso, os elétrons dessa região têm pouca interação com os elétrons dos átomos vizinhos. Logo, esses elétrons localizados dentro das esferas *muffin-tin* se comportam como se estivesse em um átomo livre. A região intersticial, definida entre as esferas *muffin-tin*, por sua vez, é uma região mais distante dos núcleos atômicos e o potencial eletrônico oscila suavemente. Além disso, os elétrons que se encontram na região intersticial se comportam como elétrons quase livres.



**Figura 2.2:** Divisão do espaço cristalino em esferas *muffin-tin* de raios ( $R_\alpha$  e  $R_\beta$ ) e região intersticial (I) para uma célula unitária com dois átomos.

Diante das considerações feitas em relação ao diferente comportamento do elétron nas duas regiões (*muffin-tin* e intersticial) para o espaço cristalino, é necessário que se faça uma descrição matemática da função de onda desses elétrons de forma apropriada para que se tenha um conjunto de funções de base representativo para a função de onda do elétron no sólido. Nas regiões das esferas *muffin-tin*, devido à ocorrência de grandes oscilações, é necessária uma descrição através de uma combinação linear de um número muito grande de ondas planas que, em princípio, seria a função de base matematicamente mais fácil de se lidar.

Assim, para contornar o problema de se utilizar um número muito grande de funções de base do tipo ondas planas para ter uma boa representação da função de onda do elétron na região *muffin-tin*, pode-se adotar como funções de base, funções do tipo atômicas, isto é, descritas em termos de produtos de funções radiais, do tipo  $u_l^\alpha(\vec{r}', E)$ , por harmônicos esféricos,  $Y_{lm}(\theta', \phi')$ , chamadas “ondas parciais”. Por outro lado, na região intersticial onde o potencial eletrônico que é mais suave que na região *muffin-tin*, pode-se recorrer às ondas planas como funções de

base, tendo em vista que um número delas de custo computacional razoável poderá ser utilizado. É fazendo uso da combinação de ondas planas na região intersticial e das funções do tipo atômica na região *muffin-tin* que se baseia as funções de base abreviadas por APW. Portanto, a função de onda do elétron na base APW pode ser escrita por:

$$\varphi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^{\alpha}(\vec{r}', E) Y_{lm}(\theta', \varphi') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (2.29)$$

em que  $V$  é o volume da célula unitária,  $A_{lm}$  são os coeficientes a serem determinados,  $\vec{k}$  é o vetor de onda dentro da primeira zona de Brillouin,  $\vec{K}$  é um vetor da rede recíproca,  $Y_{lm}(\theta', \varphi')$  são os harmônicos esféricos, sendo que os ângulos  $\theta'$  e  $\varphi'$  especificam a direção de  $\vec{r}'$  em coordenadas esféricas e  $u_l^{\alpha}(\vec{r}', E)$  é a solução da equação de Schrödinger da parte radial [45], sendo que a energia,  $E$ , que determina as soluções radiais da função de onda é desconhecida.

Na equação (2.29), temos a representação da função de onda do elétron para as duas regiões do espaço cristalino, a região intersticial I e a região  $S_{\alpha}$  que representa as esferas *muffin-tin*. Com essa divisão do espaço cristalino e as funções de base adotadas, não há garantia da continuidade e diferenciabilidade da função de onda do elétron na superfície das esferas *muffin-tin*. Para satisfazer os critérios de continuidade e diferenciabilidade necessários para as duas funções na superfície da esfera, é preciso que se faça uma expansão das ondas planas em termos de harmônicos esféricos em torno da origem das esferas *muffin-tin*. Com base na figura 2.2, podemos definir o vetor  $\vec{r} = \vec{r}' + \vec{r}_{\alpha}$  que substituído na expressão na parte da exponencial da solução em ondas planas fornece  $e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} = e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}_{\alpha}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}'}$ . Expandindo a exponencial em  $\vec{r}'$ , temos:

$$e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} = 4\pi e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}_{\alpha}} \sum_{lm} i^l j_l(|\vec{k} + \vec{K}|\vec{r}') Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{K}) Y_{lm}(\vec{r}') \quad (2.30)$$

em que  $j_l$  é a função de Bessel de ordem  $l$ .

Para garantir a condição de continuidade das funções, isto é, nas bordas das esferas essas funções deverão ter o mesmo valor, chega-se a seguinte expressão para  $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ :

$$A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} = \frac{4\pi i^l e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}_\alpha}}{\sqrt{V} u_l^\alpha(\vec{R}_\alpha, E)} j_l(|\vec{k} + \vec{K}| \vec{R}_\alpha) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{K}) \quad (2.31)$$

A equação (2.31) fornece uma expressão para que se obtenha os coeficientes  $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ . Esse é mais um termo a ser determinado no problema, já que  $u_l^\alpha(\vec{R}_\alpha, E)$  tem uma dependência com uma energia  $E$  que é, a princípio, desconhecida. Para contornar esse problema, a energia  $E$  deve ser encontrada através de um processo autoconsistente. Na realização desse cálculo, há um custo computacional adicional. Isso faz com que seja um ponto negativo, encontrado para a realização de cálculos utilizando como funções de base a APW. Esse foi o principal motivo que levou a construção de um novo conjunto de funções de base abreviado por LAPW.

### 2.7.3 Base LAPW

A base LAPW foi desenvolvido por Andersen [46]. A ideia principal da base LAPW consiste em obter  $u_l^\alpha(\vec{r}', E)$  sem a dependência explícita com a energia. Isso é possível com a expansão em uma série de Taylor em torno de uma energia,  $E_0$ , fixa, da função  $u_l^\alpha(\vec{r}', E)$ . Para essa expansão, deve-se considerar apenas o termo de ordem linear:

$$u_l^\alpha(\vec{r}', E) = u_l^\alpha(\vec{r}', E_0) + (E_0 - E) \underbrace{\frac{\partial u_l^\alpha(\vec{r}', E)}{\partial E} \Big|_{E=E_0}}_{\dot{u}_l^\alpha(\vec{r}', E_0)} + O(E_0 - E)^2 \quad (2.32)$$

Na equação (2.32), o termo  $(E_0 - E)$ , ainda é desconhecido e será tratado como um coeficiente,  $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ . Logo, realizando a substituição de (2.32) e do termo do  $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$  na 2.29, fica:

$$\varphi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} \left[ A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(\vec{r}', E_0) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(\vec{r}', E_0) \right] Y_{lm}(\theta', \phi') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.33)$$

Uma boa escolha para a energia de linearização,  $E_0$ , é aquela que se encontra próxima ao centro da banda de energia de um determinado orbital atômico. No entanto, podemos

escrever  $E_0$  como sendo  $E_{1,l}^\alpha$ , em que  $l$  define o momento angular orbital da banda ( $s$ ,  $p$ ,  $d$  e  $f$ ) para cada átomo específico da célula unitária. Essa escolha de  $E_0 = E_{1,l}^\alpha$  faz com que se reduza o erro na energia de linearização da base LAPW [35]. Com tais considerações feita até aqui, a equação (2.33) pode ser re-escrita como:

$$\varphi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} \left[ A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(\vec{r}', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(\vec{r}', E_{1,l}^\alpha) \right] Y_{lm}(\theta', \varphi') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.34)$$

Os coeficientes  $A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$  e  $B_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$  são determinados impondo que tanto a função de onda quanto a sua derivada deve ser contínua na superfície da esfera. Isso é feito através de uma expansão das ondas planas em termos de harmônicos esféricos em torno da origem das esferas *muffin-tin*, para que seja garantido os critérios de continuidade e diferenciabilidade. Esse procedimento completo está descrito na seção para a base APW.

## Capítulo 3

# **DETALHES COMPUTACIONAIS DOS** **CÁLCULOS**

### 3. DETALHES COMPUTACIONAIS DOS CÁLCULOS

No presente trabalho, foi utilizado o código computacional WIEN2k na versão 2018.2 [12]. O WIEN2k é escrito em Fortran 90 e foi desenvolvido por Peter Blaha *et al* em Viena, Austria. Nesse código são implementadas as bases do tipo (L)APW para a realização dos cálculos via DFT. O código WIEN2k é constituído por diversos programas que são interligados via scripts escritos em linguagem C, que após o cálculo autoconsistente permite a determinação de várias propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas, elásticas e ópticas dos sólidos.

Para a realização dos cálculos do composto h-InMnO<sub>3</sub>, foi necessário gerar um arquivo de entrada, entre outros, no qual são inseridas informações a respeito da estrutura cristalina, como o número de átomos cristalograficamente inequivalentes, posições atômicas na célula unitária, parâmetros de rede, grupo espacial cristalográfico e raios das esferas *muffin-tin*. Os raios das esferas *muffin-tin*,  $R_{MT}$ , e os estados de valência para cada átomo do composto estão descritos na Tabela 3.1. A energia de corte entre os estados de caroço e valência foi de -6,5 Ry. Outra informação relevante necessária na inicialização dos cálculos é informar o valor máximo do momento angular ( $l_{máx}$ ) que foi igual a 10,  $l_{máx} = 10$ . Esse termo é usado para a expansão das funções de onda dentro das esferas atômicas. Na região intersticial, a quantidade de ondas planas foi determinada pelo parâmetro  $K_{máx} \cdot R_{MT} = 7$  ( $K_{máx}$  é a magnitude do maior vetor de onda da rede recíproca. A densidade de carga expandida em série de Fourier é determinada pelo termo  $G_{máx} = 12$ ). Os valores dos três parâmetros de cálculos mencionados anteriormente ( $l_{máx}$ ,  $K_{máx} \cdot R_{MT}$  e  $G_{máx}$ ) são padrões mínimos impostos no código, que garantem confiabilidade nos resultados. Isto é, as propriedades a serem determinadas a partir dos autovalores e autovetores convergidos com esses parâmetros são independentes deles, sem a necessidade de realização de testes adicionais. Foi utilizado uma divisão de 4 x 4 x 2 pontos  $\vec{k}$  na primeira zona de Brillouin. Essa foi a divisão de pontos k adotadas para a realização dos cálculos no trabalho realizado por Kumagai *et al.* [26].



**Tabela 3.1** – Estados de valência e raios das esferas *muffin-tin*,  $R_{MT}$ , dos átomos das espécies químicas do composto h-InMnO<sub>3</sub>.

Átomo	Estados de Valência	$R_{MT}$ (u.a.)
<sup>49</sup> In	4p <sup>6</sup> , 4d <sup>10</sup> , 5s <sup>2</sup> , 5p <sup>1</sup>	1,95
<sup>25</sup> Mn	3s <sup>2</sup> , 3p <sup>6</sup> , 3d <sup>5</sup> , 4s <sup>2</sup>	1,60
<sup>8</sup> O	2s <sup>2</sup> , 2p <sup>4</sup>	1,50

Neste trabalho foram simuladas três diferentes estruturas cristalinas para o h-InMnO<sub>3</sub>, sendo que uma delas possui uma estrutura cristalina ferroelétrica, com grupo espacial P<sub>63</sub>cm [26]. As outras duas são fases paraelétricas com grupos espaciais cristalográficos P $\bar{3}$ c [26] e P<sub>63</sub>/mmc [28]. Os parâmetros de rede adotados na entrada de nossos cálculos são mostrados na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2** – Parâmetros de rede experimentais para as três fases cristalinas simuladas do h-InMnO<sub>3</sub>. Os dados foram retirados da referência [26] para as estruturas P<sub>63</sub>cm e P $\bar{3}$ c e da referência [28] para a estrutura P<sub>63</sub>/mmc.

Parâmetros de rede	P <sub>63</sub> cm	P $\bar{3}$ c	P <sub>63</sub> /mmc
(Å)	Ref. [26]	Ref. [26]	Ref. [28]
<i>a</i>	5,884	5,884	3,425
<i>b</i>	5,884	5,884	3,425
<i>c</i>	11,485	11,485	11,562

A tabela 3.3 mostra as posições atômicas dos átomos cristalograficamente inequivalentes usadas na construção da célula unitária das três estruturas cristalinas (P<sub>63</sub>cm, P $\bar{3}$ c e P<sub>63</sub>/mmc). A fase cristalina com o grupo espacial P<sub>63</sub>cm possui sete átomos cristalograficamente inequivalentes e são nomeados de In1, In2, Mn, O1, O2, O3 e O4. A P $\bar{3}$ c, por sua vez, possui seis átomos cristalograficamente inequivalentes e nomeados de In1, In2, Mn, O1, O2, O3. Por fim, a fase P<sub>63</sub>/mmc possui apenas quatro átomos cristalograficamente inequivalentes. As células unitárias da P<sub>63</sub>cm e P $\bar{3}$ c possuem 30 átomos cada uma delas e a P<sub>63</sub>/mmc possui 10 átomos. As duas primeiras possuem seis fórmulas unitária, enquanto que a terceira possui duas.

**Tabela 3.3** – Posições atômicas dos átomos cristalograficamente inequivalentes do h-InMnO<sub>3</sub> para as fases  $P\bar{3}c$ ,  $P6_3cm$  e  $P6_3/mmc$ . Para as duas primeiras estruturas cristalinas as medidas foram realizadas à temperatura de 293 K [26], enquanto que na terceira fase, a medida foi realizada à temperatura de 973 K [28].

Átomo	Posição Wyckoff	$P\bar{3}c$		
		X	Y	Z
In1	<i>4d</i>	1/3	2/3	0,51674(8)
In2	<i>2b</i>	0	0	0
Mn	<i>6f</i>	0,6587(10)	0	1/4
O1	<i>2a</i>	0	0	1/4
O2	<i>4d</i>	1/3	2/3	0,7312(7)
O3	<i>12g</i>	0,6829(25)	0,0241(10)	0,0858(2)

Átomo	Posição Wyckoff	$P6_3cm$		
		X	Y	Z
In1	<i>2a</i>	0	0	0,2674(6)
In2	<i>4b</i>	1/3	2/3	0,2383(6)
Mn	<i>6c</i>	0,3250(10)	0	0
O1	<i>6c</i>	0,3117(22)	0	0,1749(11)
O2	<i>6c</i>	0,6466(18)	0	0,3445(10)
O3	<i>2a</i>	0	0	0,4746(20)
O4	<i>4b</i>	1/3	2/3	0,0077(20)

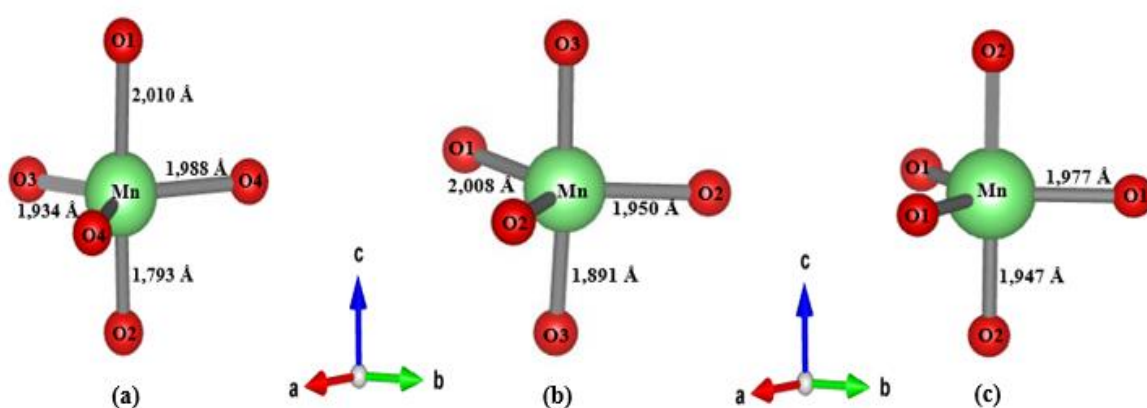
  

Átomo	Posição Wyckoff	$P6_3/mmc$		
		X	Y	Z
In1	<i>2a</i>	0	0	0
Mn	<i>2d</i>	2/3	1/3	1/4
O1	<i>2b</i>	0	0	1/4
O2	<i>4f</i>	2/3	1/3	0,0816(8)

A Figuras 3.1 mostra as estruturas locais em torno do íon  $Mn^{3+}$  nas três fases cristalinas do h-InMnO<sub>3</sub>. No caso dos íons  $Mn^{3+}$ , eles estão localizados no centro de uma estrutura bipiramidal trigonal ( $MnO_5$ ). Os cinco oxigênios ocupam os vértices da bipirâmide trigonal. Dois desses átomos de oxigênios ocupam posições ao longo do eixo c, denominados de apicais

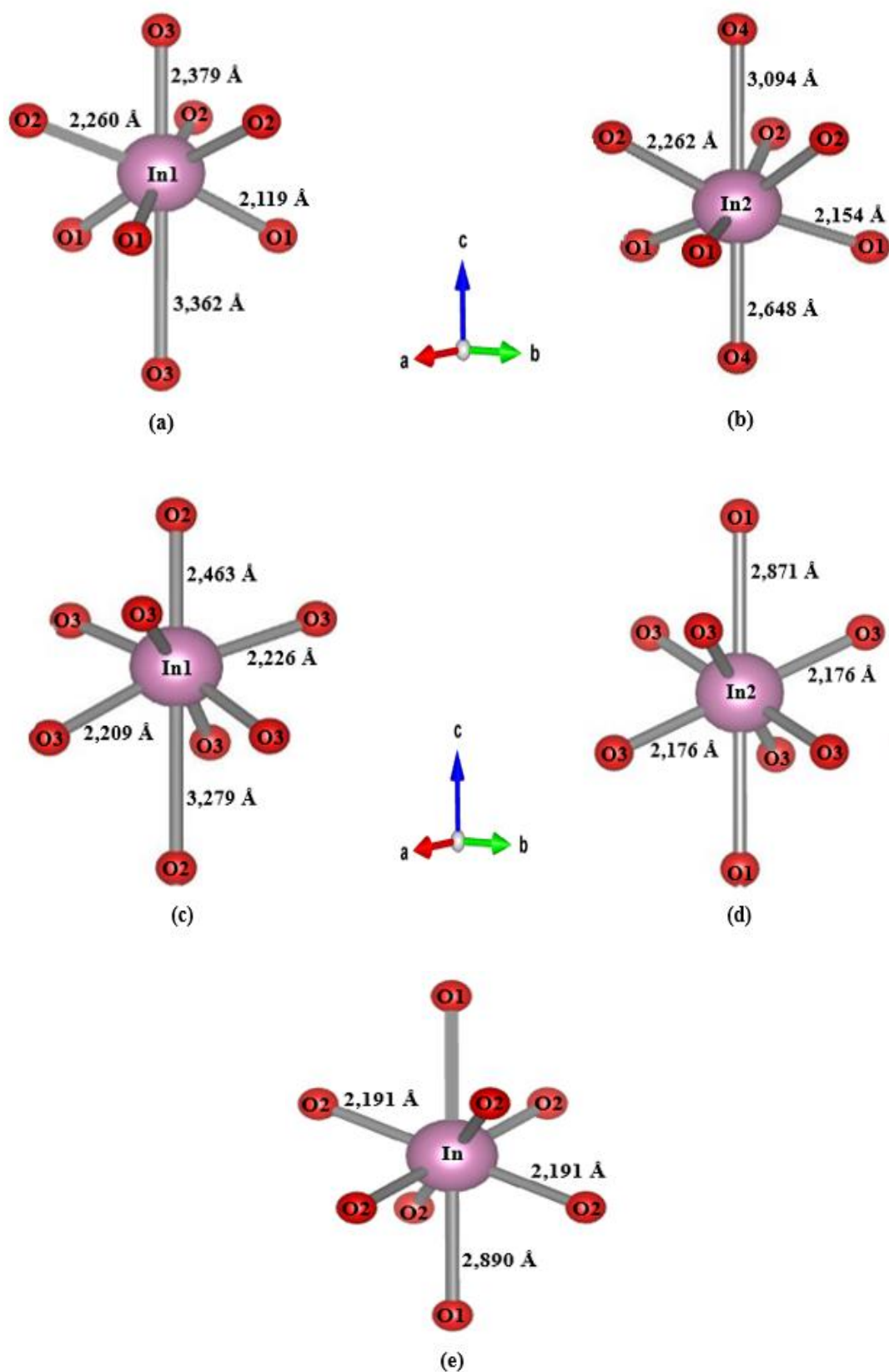
( $O_{ap}$ ) e os outros três se encontram no plano a-b, denominados de oxigênios no plano ( $O_{in}$ ), conforme ilustra a figura 3.1. Para a fase ferroelétrica,  $P6_3cm$ , ver figura 3.1a, os átomos de oxigênio apicais são os O1 e O2 e em relação ao átomo de Mn apresentam comprimentos de ligações diferentes (2,010 Å e 1,973 Å). Para os átomos de oxigênio que se encontram no plano a-b da célula unitária, há dois O4 com a mesma distância em relação ao Mn (1,988 Å) e um átomo O3 com distância diferente (1,934 Å). Embora nessa figura 3.1a não fique evidente, por conta da pequena magnitude, um eixo imaginário que passa por O2-Mn-O1 está inclinado em relação ao eixo c da célula unitária. Esse ângulo de inclinação é um dos parâmetros estruturais utilizados para caracterizar a distorção ferroelétrica no h-InMnO<sub>3</sub>.

No grupo espacial,  $P\bar{3}c$ , ver figura 3.1b, a estrutura local em torno do Mn é semelhante quando comparada com a estrutura local do MnO<sub>5</sub> na fase ferroelétrica, exceto por duas características, uma delas é o comprimento da ligação Mn- $O_{ap}$  que são iguais a 1,891 Å. A outra é a inexistência do ângulo de inclinação de um eixo imaginário que passa por O3-Mn-O3 em relação ao eixo cristalino c da célula unitária. Na fase  $P6_3/mmc$ , os oxigênios no plano a-b (O1) tem o mesmo comprimento de ligação (1,977 Å) em relação ao átomo central de Mn. As distâncias Mn- $O_{ap}$ , ou Mn-O2, assim como na fase  $P\bar{3}c$ , têm comprimentos de ligação iguais (1,947 Å). Também nessa fase cristalina, observa-se que o eixo imaginário que passa por O2-Mn-O2 também se alinha ao eixo c da célula unitária do h-InMnO<sub>3</sub>.



**Figura 3.1:** Bipirâmide trigonal MnO<sub>5</sub> do h-InMnO<sub>3</sub>: (a) grupo espacial  $P6_3cm$ , (b) grupo espacial  $P\bar{3}c$  e (c) grupo espacial  $P6_3/mmc$ . Estão sendo indicadas as distâncias entre os pares de átomos Mn e O.

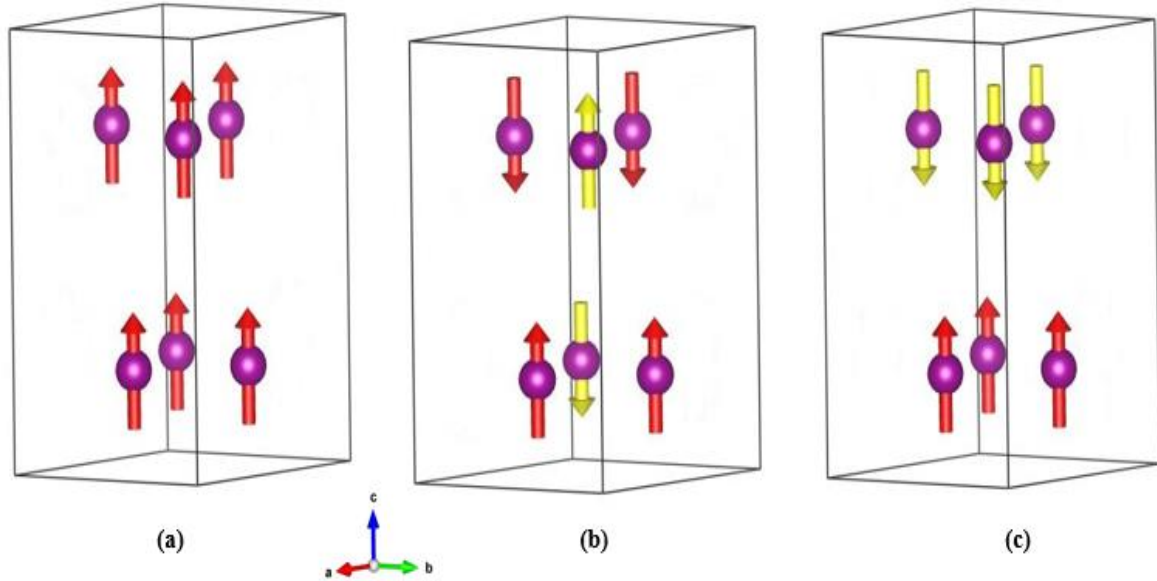
A figura 3.2, mostra a estrutura local em torno dos átomos de In nas diferentes fases cristalinas do composto h-InMnO<sub>3</sub>. Nas três fases cristalinas, por volta de cada íon In<sup>3+</sup> existem oito íons de oxigênio, sendo que desses, dois ocupam as posições apicais (O3(1) e O4) e seis se encontram nas posições chamadas de equatoriais (O1 e O2), ver figura (3.2a – 3.2e). As distâncias In1(2)-O1 e In1(2)-O2 na fase P6<sub>3</sub>cm são diferentes e o mesmo ocorre para In1-O3 na fase P $\bar{3}$ c. Porém, para In2-O3 na fase P $\bar{3}$ c e In-O2 na fase P6<sub>3</sub>/mmc as distâncias são iguais, sendo respectivamente (2,176 Å) e (2,191 Å). Com relação às distâncias In1-O3 e In2-O4 na fase P6<sub>3</sub>cm e In1-O3 na fase P $\bar{3}$ c é interessante observar a assimetria no comprimento dessas ligações. Essa característica não é observada nas ligações In2-O1(3) da fase P $\bar{3}$ c e nem na fase P6<sub>3</sub>/mmc.



**Figura 3.2:** Estrutura local por volta do In na estrutura cristalina do  $h\text{-InMnO}_3$  nas fases  $P6_3cm$  (a)-(b),  $P\bar{3}c$  (c)-(d) e  $P6_3/mmc$ . Estão sendo indicadas as distâncias entre os pares de átomos In e O.

Todos os cálculos foram realizados com ordens magnéticas colineares, sugestão acatada do trabalho de Kumagai *et al.* [26], pois o mesmo afirma que os resultados independem da configuração magnética, seja ela colinear ou não-colinear. Assim, por demandar um menor custo computacional escolheu-se para esse trabalho a ordem magnética colinear.

As três fases cristalinas,  $P6_3cm$ ,  $P\bar{3}c$  e  $P6_3/mmc$ , foram calculadas simulando para cada uma delas dois tipos de estados magnéticos colineares: (1) ferromagnética (FM), ver Figura 3.3a e (2) antiferromagnética (AFM), ver figuras 3.3b e 3.3c. O objetivo com a simulação dos dois estados magnéticos é para verificar se a ordem magnética (FM ou AFM) influenciaria na resposta da fase cristalina do estado fundamental. Além disso, objetivamos testar se os cálculos não contrariam a expectativa experimental de prever que o estado magnético, pelo menos da fase  $P6_3cm$  é do tipo AFM. Para as fases  $P6_3cm$  e  $P\bar{3}c$  a ordem AFM simulada foi a do tipo G (G-AFM), ver ilustração na figura 3.3b. Na estrutura magnética G-AFM para o  $h\text{-InMnO}_3$  verifica-se que dois dos momentos magnéticos dos átomos de Mn são antiparalelos em certo plano a-b da célula unitária, mas um terceiro assume o sentido para cima ou para baixo, o mesmo ocorre com os momentos magnéticos dos átomos de Mn no plano a-b adjacente ao primeiro. A ordem G-AFM é a que é energeticamente mais próxima à ordem magnética não colinear prevista experimentalmente para esse composto [47]. Na figura 3.3a, todos os momentos magnéticos dos átomos de Mn apontam na mesma direção e sentido, caracterizando uma ordem do tipo FM. Por outro lado, para a fase cristalina  $P6_3/mmc$  foi simulada a ordem AFM do tipo A, ver ilustração na figura 3.3c. Nessa ordem magnética, os momentos magnéticos dos átomos de Mn apontam em uma mesma direção, mas sentido oposto entre planos a-b consecutivos. Em outras palavras, o acoplamento entre os momentos magnéticos intraplano é do tipo FM, mas o acoplamento magnético entre planos a-b consecutivos é do tipo AFM.



**Figura 3.3:** Representa das estruturas magnéticas colineares simuladas para o h-InMnO<sub>3</sub>. (a) Ferromagnética (FM), (b) Antiferromagnética do tipo G (G-AFM) e (c) Antiferromagnética do tipo A (A-AFM).

Na realização dos cálculos foi usado o funcional de troca e correlação eletrônico GGA-PBESol (isto é, GGA com a parametrização revisada de Perdew-Burke-Ernzenhof) [37] e GGA-PBE +  $U_{eff}$ , sendo  $U_{eff} = U - J$ , onde  $U$  é o parâmetro de Hubbard e  $J$  é a constante de troca. Como valor de  $U_{eff}$  adotou-se 4,0 eV. Esse foi o valor empregado nos trabalhos de Kumagai *et al.* [26] e Lee *et al.* [30]. O  $U_{eff}$  foi aplicado apenas nos orbitais  $3d$  do Mn com o objetivo de descrever mais adequadamente os efeitos de troca e correlação eletrônica nesses estados.

Serão apresentados resultados na próxima seção considerando estruturas cristalinas simuladas com as posições atômicas dentro das células unitárias relaxadas e não relaxadas. Com a relaxação das posições atômicas do composto, busca-se determinar novas posições de equilíbrio para os átomos, respeitando a simetria cristalina do material. Tal procedimento é feito escolhendo como padrão de convergência valores de força menores do que 2 mRy/a.u sentidos entre os núcleos atômicos. A força sentida por um átomo  $i$ , é dada por:

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_i E_{tot} = -\frac{\partial E_{tot}}{\partial \vec{R}_i} \quad (3.1)$$

Além da relaxação das posições atômicas no caso específico da ordem AFM e com a adição do  $U_{\text{eff}}$  de 4,0 eV, foi realizado para as três fases cristalinas a otimização dos parâmetros de rede. Essa etapa do cálculo consiste em encontrar parâmetros de rede da célula unitária do material que minimize a energia total do sistema. Encontrando o mínimo de energia, determina-se os correspondentes parâmetros de rede para os quais a energia foi mínima. Na extração de tais parâmetros de rede de equilíbrio, é preciso pensar em uma forma funcional para a energia. Neste trabalho utilizou-se a equação de estado de Birch-Murnaghan [47], dada por:

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (3.2)$$

onde  $B'_0 = \left( \frac{\partial B}{\partial P} \right)_T$ ,  $E_0$  e  $V_0$  são respectivamente a energia e o volume de equilíbrio,  $B_0$  é a compressibilidade (bulk modulus) do material e  $V$  o volume a ser variado. Neste trabalho, o volume da célula unitária foi variado de  $-6$  a  $+6\%$  em passos de  $3\%$  mantendo a razão  $c/a$  constante. Com a realização da otimização dos parâmetros de rede, poder-se-á determinar a fase cristalina mais energeticamente favorável sob condições de tensão e compressão da célula unitária do  $\text{h-InMnO}_3$ .



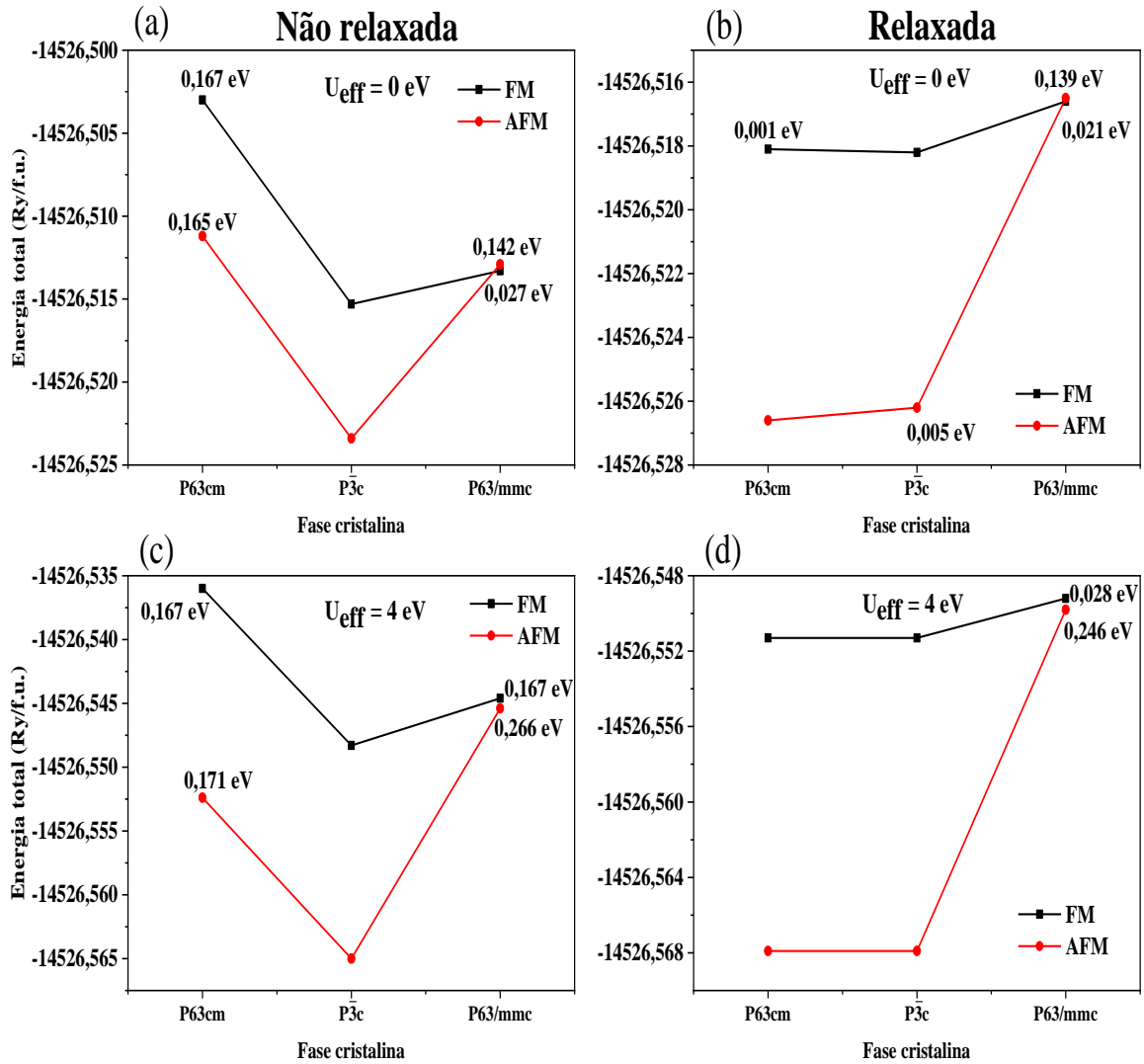
## Capítulo 4

# **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Fase cristalina do estado fundamental

A figura 4.1 mostra os resultados das energias totais calculadas para as três fases cristalinas ( $P6_3cm$ ,  $P\bar{3}c$  e  $P6_3/mmc$ ) do composto em estudo. São mostrados resultados para os casos das simulações com posições atômicas não relaxadas e relaxadas. Para cada um desses casos foram calculadas as três fases cristalinas no estado FM e AFM. Utilizou-se nesses casos o funcional de troca e correlação eletrônica GGA+ $U_{eff}$ , onde o valor  $U_{eff}$  foi de 0 e 4 eV. No eixo vertical temos o valor da energia total em Rydbegs por fórmulas unitárias (Ry/f.u.) e o eixo horizontal é representado pelas fases cristalinas  $P6_3cm$ ,  $P\bar{3}c$  e  $P6_3/mmc$ . Os valores em eV em cada um dos pontos dos gráficos indicam a diferença de energia por f.u. entre àquela fase e a fase de menor energia em seu correspondente estado magnético (FM ou AFM).



**Figura 4.1:** Energia total (Ry/f.u.) em função das fases cristalinas (P63cm, P3c e P63/mmc) para os dois estados magnéticos (FM e AFM). (a) e (c) correspondem às simulações com as posições atômicas não relaxadas. (b) e (d) são para as simulações com posições atômicas relaxadas. São mostrados resultados para  $U_{\text{eff}} = 0$  eV, (a) e (b), e  $U_{\text{eff}} = 4,0$  eV, (c) e (d).

A tabela 4.1 mostra os resultados referentes ao cálculo do momento magnético e da energia de *gap* para as três fases cristalinas do h-InMnO<sub>3</sub> nos estados FM e AFM, para os valores de  $U_{\text{eff}} = 0,0$  e  $4,0$  eV. Esses resultados correspondem aos das simulações com relaxação das posições atômicas. Porém, nenhuma diferença significativa é obtida ao compararmos os resultados do caso não relaxado com o relaxado.

**Tabela 4.1** – Momento magnético de spin do átomo de Mn e Energia de gap do h-InMnO<sub>3</sub> obtidos para as três fases cristalinas (P6<sub>3</sub>cm, P $\bar{3}$ c e P6<sub>3</sub>/mmc) nos estados FM e AFM para os valores de  $U_{eff}$  iguais a 0,0 eV e 4,0 eV.

Fases	$U_{eff} = 0,0 \text{ eV}$		$U_{eff} = 4,0 \text{ eV}$	
	FM	AFM	FM	AFM
Momento Magnético de spin do Mn ( $\mu_S$ )				
P6 <sub>3</sub> cm	3,047	2,973	2,965	2,841
P $\bar{3}$ c	3,041	2,972	2,965	2,840
P6 <sub>3</sub> /mmc	3,100	3,084	2,972	2,902
Energia de Gap ( $E_g$ )				
P6 <sub>3</sub> cm	Metal	0,291	Metal	0,862
P $\bar{3}$ c	Metal	0,304	Metal	0,867
P6 <sub>3</sub> /mmc	Metal	Metal	Metal	0,114

Em seções anteriores, foi descrito que os resultados dos cálculos obtidos com os funcionais de troca e correlação eletrônica LDA e GGA subestimam o valor da energia de *gap* de sistemas semicondutores e isolantes. Em compostos de metais terras raras e de metais de transição, isso ocorre principalmente devido à forte correlação eletrônica dos estados 3d e 4f que participam da banda de valência do material. Essa subestimação realmente pode ser notada nos resultados da energia de gap mostrados na tabela 4.1, no caso simulado com  $U_{eff} = 0,0 \text{ eV}$ , se compararmos com a energia de gap de um composto similar a este (h-YMnO<sub>3</sub> na fase P6<sub>3</sub>cm) que teve sua energia de gap estimada em 1,1 eV [48]. Nota-se que a energia de gap depende não só do valor de  $U_{eff}$ , mas também do estado magnético (FM ou AFM) e da fase cristalina (entre a P6<sub>3</sub>cm/P $\bar{3}$ c e a P6<sub>3</sub>/mmc). As fases cristalinas P6<sub>3</sub>cm e P $\bar{3}$ c possuem similares energias de gap. Dados experimentais não mostram evidências de *band gap* diferente de zero para a fase P6<sub>3</sub>/mmc. Diante de tal fato, Katsufunji *et al* [49], em um trabalho usando três manganitas hexagonais RMnO<sub>3</sub> (R=Lu, Y e Yb), mediram a resistividade como função da temperatura para esses compostos e descobriram que ela diminui com o aumento da temperatura, sinal característico de um material semicondutor [50]. Isso induz que, a fase P6<sub>3</sub>/mmc, mesmo sendo a altas temperaturas deve possuir um *band gap* diferente de zero, já que o composto em estudo é caracterizado como um semicondutor. O uso do método  $+U_{eff}$  foi empregado com o objetivo de encontrar esse *band gap* no h-InMnO<sub>3</sub>.

Verifica-se na tabela 4.1 que os valores dos momentos magnéticos de spin do átomo de Mn variam muito pouco em função do estado magnético (FM ou AFM) e da fase cristalina do material ( $P6_3cm$ ,  $P\bar{3}c$  e  $P6_3/mmc$ ). Além disso, nota-se que a adição do valor de  $U_{\text{eff}}$  também não tem grande influência nos valores do momento magnético, causando apenas uma pequena redução dos mesmos. Embora as propriedades magnéticas do h-InMnO<sub>3</sub> tenham sido estudadas experimentalmente em alguns trabalhos [26, 28], verifica-se nestes que não foi determinado o valor do momento magnético do átomo de Mn. Por consequência, não há um referencial experimental para comparar os resultados dos cálculos. Porém, se for considerado o valor do momento magnético experimental de outros membros da família das manganitas como o do h-YMnO<sub>3</sub>, por exemplo, 2,9  $\mu_B/\text{Mn-atom}$  [51] e 3,2  $\mu_B/\text{Mn-atom}$  [52] nota-se uma boa concordância.

A tabela 4.2 mostra as distâncias interatômicas das estruturas locais dos átomos de In1, In2 e Mn, como mostrado nas figuras 3.1 e 3.2 da seção 3 nas três fases cristalinas do h-InMnO<sub>3</sub>. A diferença percentual ( $\Delta\%$ ) entre as distâncias interatômicas dos trabalhos experimentais e do nosso cálculo também é mostrada. Os sinais negativos nos valores das diferenças percentuais indicam uma contração da propriedade calculada em relação à experimental, enquanto que os valores da  $\Delta\%$  sem sinal indicam uma expansão da propriedade. Os resultados dos cálculos provêm das simulações das fases cristalinas em seus estados AFM e para o valor de  $U_{\text{eff}} = 4,0$  eV.

**Tabela 4.2** – Distâncias interatômicas (em Å) no h-InMnO<sub>3</sub> calculadas nas três fases cristalinas e comparadas com os valores experimentais [26, 28]. A notação entre parênteses ao lado de cada ligação indica as quantidades de ligações equivalentes correspondentes. Δ% indica a diferença percentual entre os dados experimentais e calculados.

Fase		Exp.	Calc.	Δ%
P6 <sub>3</sub> cm		Ref. [26]		
	In1 – O1 (x3)	2,119	2,212	4,38
	In1 – O2 (x3)	2,260	2,216	-1,91
	In1 – O3 (x1)	2,379	2,396	0,72
	In1 – O3 (x1)	3,362	3,345	-0,50
	In2 – O1 (x3)	2,154	2,198	2,04
	In2 – O2 (x3)	2,262	2,204	-2,57
	In2 – O4 (x1)	2,648	2,611	-1,39
	In2 – O4 (x1)	3,094	3,131	1,19
	Mn – O2 (x1)	1,793	1,885	5,11
	Mn – O3 (x1)	1,934	1,991	2,94
	Mn – O4 (x2)	1,988	1,971	-0,86
	Mn – O1 (x1)	2,010	1,883	-6,28
P3̄c		Ref. [26]		
	In1 – O3 (x3)	2,209	2,207	-0,07
	In1 – O3 (x3)	2,226	2,213	-0,60
	In1 – O2 (x1)	2,463	2,459	-0,16
	In1 – O2 (x1)	3,279	3,283	0,12
	In2 – O3 (x3)	2,176	2,193	0,77
	In2 – O3 (x3)	2,176	2,196	0,91
	In2 – O1 (x2)	2,871	2,871	0,002
	Mn – O3 (x2)	1,891	1,884	-0,35
	Mn – O2 (x2)	1,950	1,986	1,83
	Mn – O1 (x1)	2,008	1,961	-2,33
P6 <sub>3</sub> /mmc		Ref. [28]		
	In – O2 (x6)	2,191	2,213	1,02
	In – O1 (x2)	2,890	2,890	0
	Mn – O2 (x2)	1,947	1,896	-2,62
	Mn – O1 (x3)	1,977	1,977	0

Nota-se que na fase cristalina  $P6_3cm$ , há um aumento considerável no comprimento das ligações In1-O1 e Mn-O3, enquanto há uma diminuição no comprimento da ligação Mn-O4. Para a fase  $P\bar{3}c$ , essa diferença entre experimental e calculado é quase insignificante. O mesmo também acontece para a fase  $P6_3/mmc$ . Portanto, mesmo com uma diferença mais expressivas entre o resultado do cálculo e o do experimento na fase  $P6_3cm$ , percebe-se de um modo geral que as distâncias interatômicas calculadas concordam bem com as experimentais. Percebe-se ainda que da fase PE ( $P6_3/mmc$ ) para a FE ( $P6_3cm$ ) há uma assimetria nas distâncias dos átomos de In em relação aos seus oxigênios vizinhos – que estão ao longo do eixo  $c$  cristalino (O3 e O4), caracterizando o “buckling” da distorção FE do material.

## 4.2 Fase cristalina sob condições externas

Na tabela 4.3 são apresentados os valores experimentais e calculados após a otimização estrutural (ver discussão na seção 3) para os parâmetros de rede ( $a$  e  $c$ ) e o volume da célula unitária do  $h\text{-InMnO}_3$  nas três fases cristalinas ( $P6_3cm$ ,  $P\bar{3}c$  e  $P6_3/mmc$ ). A diferença percentual ( $\Delta\%$ ) entre o valor experimental e o calculado também é mostrada. O sinal negativo na diferença percentual indica uma contração da propriedade calculada em relação à experimental, enquanto que os valores da  $\Delta\%$  sem sinal indicam uma expansão da propriedade. Os resultados dos cálculos provêm das simulações das fases cristalinas em seus estados AFM e para o valor de  $U_{\text{eff}} = 4,0$  eV.

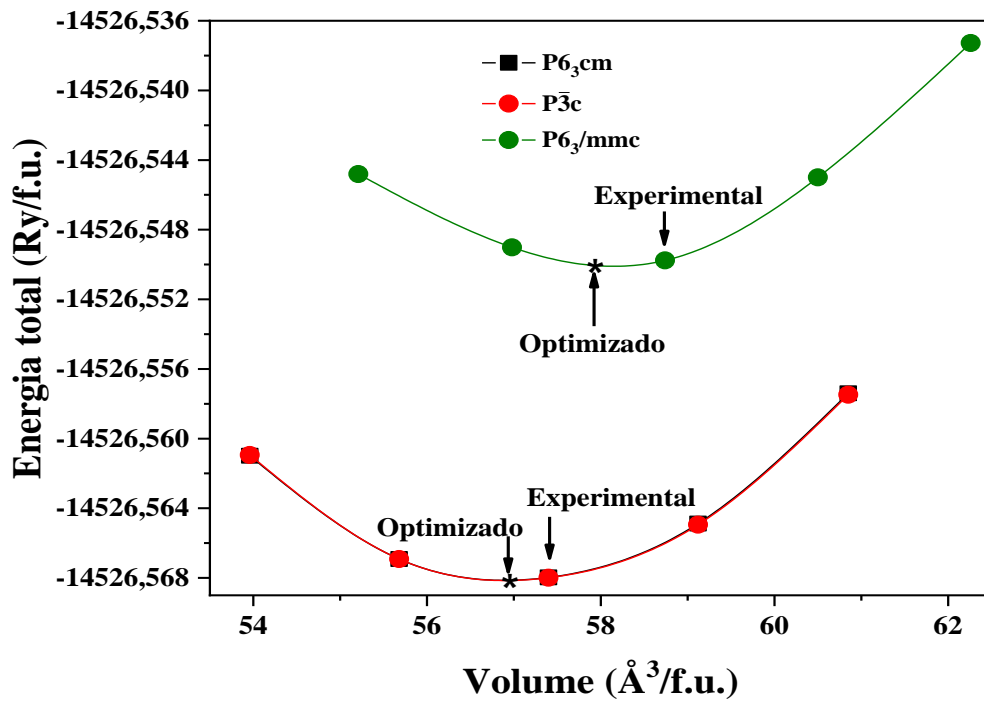
**Tabela 4.3** – Parâmetros de rede ( $a$  e  $c$ ) e volume da célula unitária ( $V$ ) otimizados comparados com os respectivos valores experimentais para as três fases cristalinas ( $P6_3cm$ ,  $P\bar{3}c$  e  $P6_3/mmc$ ) do  $h\text{-InMnO}_3$ . A última coluna representa a diferença percentual ( $\Delta\%$ ) entre o valor experimental e o calculado.

Fase	Parâmetro	Exp.	Calc.	$\Delta\%$
Ref. [26]				
$P6_3cm$	$a(\text{\AA})$	5,8846	5,8498	-0,59
	$c(\text{\AA})$	11,485	11,521	0,31
	$V(\text{\AA}^3)$	344,44	341,46	-0,86
Ref. [26]				
$P\bar{3}c$	$a(\text{\AA})$	5,8846	5,8267	-0,98
	$c(\text{\AA})$	11,485	11,615	1,13
	$V(\text{\AA}^3)$	344,44	341,52	-0,84
Ref. [28]				
$P6_3/mmc$	$a(\text{\AA})$	3,4254	3,3867	-1,12
	$c(\text{\AA})$	11,526	11,651	1,08
	$V(\text{\AA}^3)$	117,48	115,74	-1,48

Em geral, nota-se que os resultados dos cálculos apresentados na tabela 4.3 concordam bem com os experimentais [26, 28]. Por exemplo, para as três fases cristalinas estudadas foram obtidas uma  $\Delta\%$  entre 1-2%. Nota-se também que os volumes das três células unitárias dos cálculos são contraídos em relação aos volumes experimentais. Isso ocorre porque as medidas experimentais foram realizadas à temperatura ambiente, enquanto que os cálculos simulam à respectiva propriedade no estado fundamental, ou seja, à temperatura 0 K. Embora não fiquem explícitos os valores dos parâmetros de rede otimizados nos trabalhos de Kumagai *et al.* [26] e Lee *et al.* [30], é possível inferir dos seus gráficos que ocorreu uma expansão do parâmetro de rede  $a$  ( $a \sim 6 \text{\AA}$ ) nas fases cristalinas  $P6_3cm$  e  $P\bar{3}c$  em relação ao valor do experimento ( $a = 5,884 \text{\AA}$ ) [26] mostrando que os obtidos neste trabalho ( $a = 5,849 \text{\AA}$  para a fase  $P6_3cm$  e  $a = 5,826 \text{\AA}$  para a fase  $P\bar{3}c$ ) estão em melhor concordância.



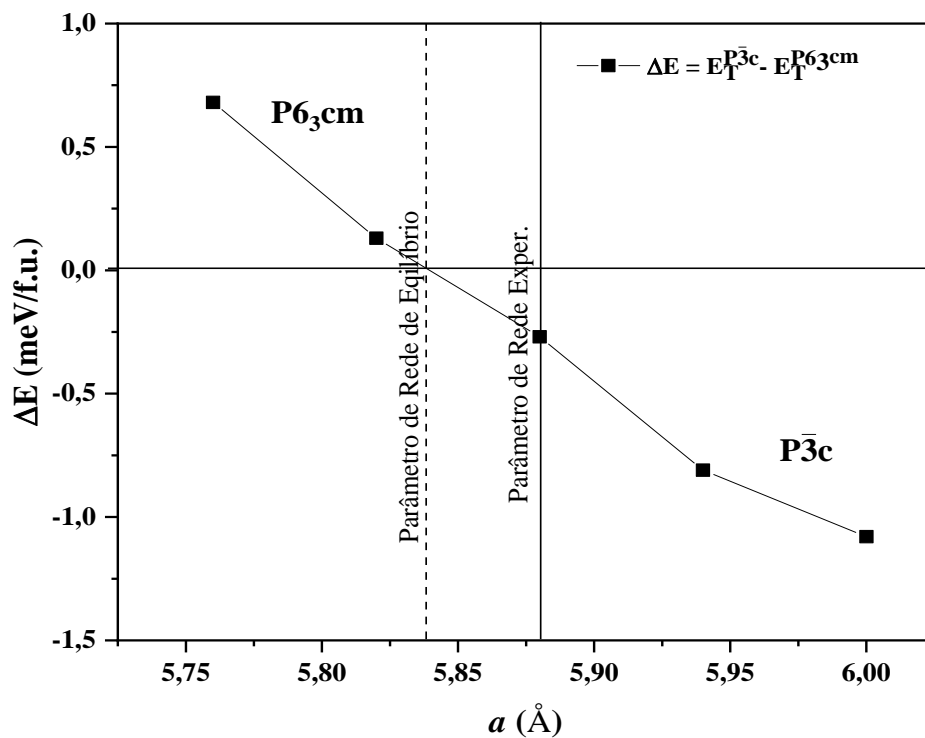
Na figura 4.2 é apresentado o gráfico que relaciona a energia total em Rydberg por fórmulas unitárias (Ry/f.u.) em função do volume da célula unitária por fórmulas unitárias,  $V(\text{\AA}^3/\text{f.u.})$ , para as três fases cristalinas do h-InMnO<sub>3</sub>. A partir desse gráfico pode-se verificar como se comporta a energia total do material e a estabilidade entre as diferentes fases quando ele é sujeito às condições de tensão (volumes da célula unitária maior do que o de equilíbrio) e de compressão (volumes da célula unitária menor do que o de equilíbrio). Nota-se na figura que a fase cristalina P6<sub>3</sub>/mmc é a energeticamente menos favorável em todo o intervalo de condições externas aplicadas. As fases P6<sub>3</sub>cm e P $\bar{3}$ c, por sua vez, têm energias totais muito próximas e não é possível distingui-las a partir da figura 4.2. Porém, diferenças existem.



**Figura 4.2:** Energia total em função do volume por fórmulas unitárias para as fases cristalinas P6<sub>3</sub>cm, P $\bar{3}$ c e P6<sub>3</sub>/mmc do h-InMnO<sub>3</sub>.

Para melhor compreender o comportamento da energia total do h-InMnO<sub>3</sub> nas suas fases cristalinas P6<sub>3</sub>cm e P $\bar{3}$ c sob condições de tensão e compressão inicialmente mostrados no gráfico da figura 4.2, foi realizada a diferença das energias totais ( $\Delta E$ ) entre essas duas fases ( $\Delta E = E_T^{P\bar{3}c} - E_T^{P63cm}$ ) para diferentes valores do parâmetro de rede  $a$  da célula unitária do h-InMnO<sub>3</sub>. Esse resultado é mostrado no gráfico da figura 4.3. O valor do parâmetro de rede  $a$  de equilíbrio, isto é, na ausência de tensão ou compressão externas é de 5,826 Å para a fase P $\bar{3}$ c e

de 5,849 Å para a fase  $P6_3cm$ . Abaixo desse último valor, verifica-se que a fase  $P6_3cm$  é energeticamente favorável ( $\Delta E$  é positivo). Ou seja, sob compressão a fase  $P6_3cm$  deve prevalecer em relação à fase  $P\bar{3}c$ . Por outro lado, acima do valor de  $a = 5,849$  Å, a fase  $P\bar{3}c$  é mais energeticamente favorável ( $\Delta E$  é negativo). Por sua vez, sob tensão a fase  $P6_3cm$  é mais energeticamente favorável. Verifica-se que a previsão teórica deste trabalho (favorecimento da fase  $P6_3cm$  sob compressão do material e da fase  $P\bar{3}c$  sob tensão do material) não corroboram àquelas previamente obtidas por Kumagai *et al.* [26] (sob tensão ocorre transformação da  $P\bar{3}c$  para a  $P6_3cm$ ) e de Lee *et al.* [30] (sob compressão ocorre transformação da  $P6_3cm$  para a  $P\bar{3}c$ ). Para sanar esse dilema, trabalhos experimentais devem ser realizados.

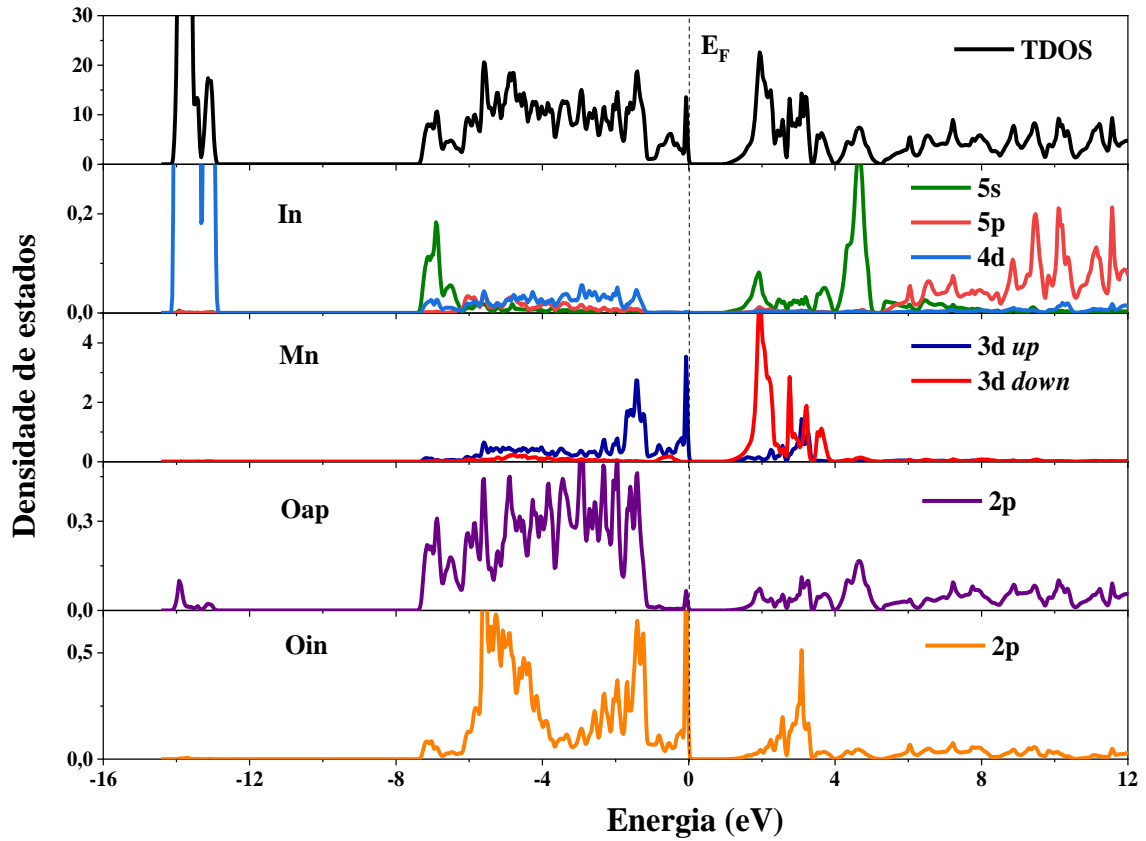


**Figura 4.3:** Diferença de energia total ( $\Delta E$ ) entre as fases  $P\bar{3}c$  e  $P6_3cm$  em função do parâmetro de rede  $a$  sujeito a tensão e compressão externas.  $\Delta E > 0$  indica que a fase  $P6_3cm$  é energeticamente mais favorável do que a  $P\bar{3}c$ .

### 4.3 Estruturas eletrônicas

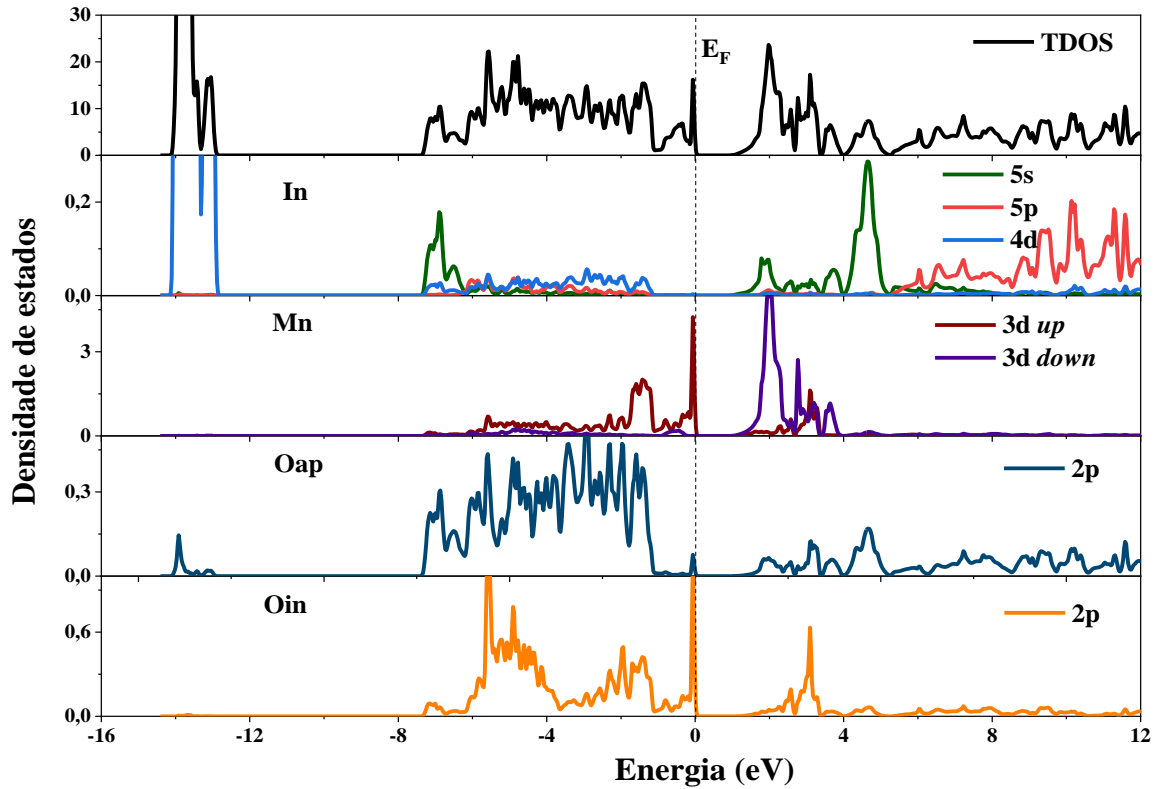
Na figura 4.1 verificou-se que o estado AFM é o de menor energia para as três fases cristalinas estudadas, considerando os casos quando as posições atômicas foram relaxadas e usando GGA+U (com  $U_{\text{eff}} = 4,0$  eV nos orbitais 3d do Mn). Para esses casos foram calculadas as densidades de estado total (TDOS) e parcial (PDOS). A PDOS é projetada sobre os orbitais atômicos do material. Para o átomo magnético do composto, o Mn, a PDOS apresenta diferentes contribuições de spin *up* e *down*, em que a resultante entre essas duas contribuições nos fornece o momento magnético de spin descrito na tabela 4.1. A PDOS dos átomos de oxigênios é distinguida entre os átomos que ocupam as posições apicais ( $O_{\text{ap}}$ ) e nos planos a-b ( $O_{\text{in}}$ ) da bipirâmide  $\text{MnO}_5$ , ver figura 3.1. As linhas tracejadas verticalmente das figuras 4.4 a 4.6, separam os estados entre ocupados e desocupados, ou seja, corresponde a energia de Fermi ( $E_F$ ). Temos que para valores abaixo de  $E_F$ , encontram-se os estados ocupados (banda de valência) e para valores acima se encontram os estados desocupados (banda de condução).

A figura 4.4 apresenta a TDOS e PDOS para a fase cristalina  $P6_3cm$ . Verifica-se que os estados eletrônicos predominantes no topo da banda de valência e fundo da banda de condução são devido aos orbitais 3d do Mn. Porém, esses estados estão hibridizados com os orbitais 2p dos oxigênios ( $O_{\text{ap}}$  e  $O_{\text{in}}$ ). Os estados 3d do Mn no topo da banda de valência e fundo da banda de condução se encontram fortemente hibridizados com os 2p dos  $O_{\text{ap}}$ . A banda de estados localizados entre aproximadamente -13 à -14 eV, ocorre devido aos estados 4d do In e estão hibridizados com uma pequena contribuição dos  $O_{\text{ap}}$ . Embora esses estados não foram mostrados no trabalho de Kumagai *et al.* [26], eles foram previstos e considerados estados de semicaroço. Para energias mais altas da banda de condução (acima de 4 eV), há contribuição dos estados 5s e 5p do In. Esses, por sua vez, também estão hibridizados com os estados 2p dos oxigênios ( $O_{\text{ap}}$  e  $O_{\text{in}}$ ).



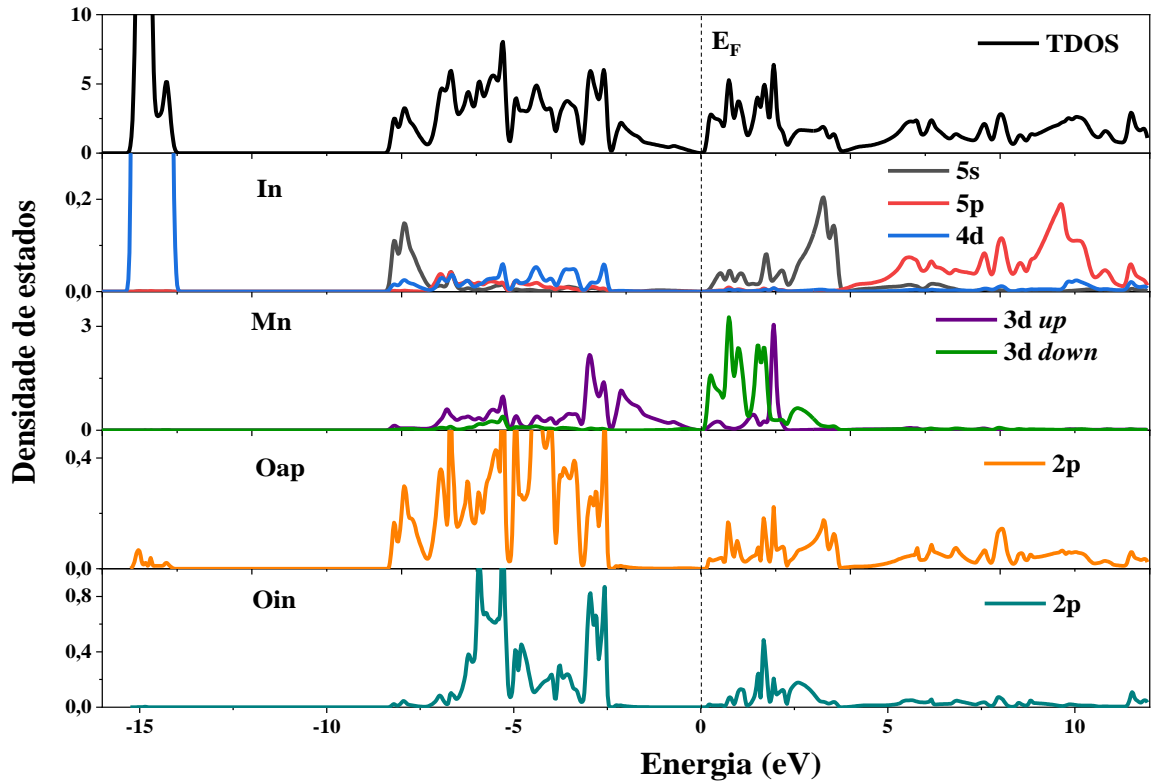
**Figura 4.4:** Densidade de estados do h-InMnO<sub>3</sub> para a fase P6<sub>3</sub>cm. Os blocos de cima para baixo são respectivamente: densidade de estados total do h-InMnO<sub>3</sub>, os demais são as densidades de estados parciais 5s, 4d e 5p do In, 3d up e down do Mn e 2p dos oxigênios nas posições apical (O<sub>ap</sub>) e no plano (O<sub>in</sub>).

Comparando as TDOS e as PDOS das figuras 4.4 e 4.5, sendo que a primeira foi obtida para a fase P6<sub>3</sub>cm e a segunda para a fase P $\bar{3}$ c, percebe-se que há uma semelhança muito grande entre elas. Inclusive, a energia de *band gap* obtida para essas duas fases cristalinas foi a mesma (0,86 eV). Dessa forma, para ambas as fases P6<sub>3</sub>cm e P $\bar{3}$ c a densidade de estados no intervalo apresentado é formada por três blocos de estados, sendo o localizado em menor energia devido aos estados 4d do In, entre -8 eV até a E<sub>F</sub> predominam a mistura de estados 3d up do Mn e 2p dos oxigênios (O<sub>ap</sub> e O<sub>in</sub>). Por sua vez, no fundo da banda de condução predominam os estados 3d down do Mn que também encontram-se hibridizados com estados 2p dos oxigênios e para maiores energias encontram-se o predomínio dos estados 5s e 5p do In.



**Figura 4.5:** Densidade de estados do h-InMnO<sub>3</sub> para a fase P $\bar{3}c$ . Os blocos de cima para baixo são respectivamente: densidade de estados total do h-InMnO<sub>3</sub>, os demais são as densidades de estados parciais 5s, 4d e 5p do In, 3d up e down do Mn e 2p dos oxigênios nas posições apical (O<sub>ap</sub>) e no plano (O<sub>in</sub>).

Por outro lado, quando se comparam as TDOS e as PDOS das figuras 4.4 e 4.6, sendo a primeira obtida para a fase P<sub>63</sub>cm e a segunda para a fase P<sub>63</sub>/mmc, embora de um modo geral a descrição realizada anteriormente prevaleça, nota-se algumas diferenças entre elas. As diferenças perceptíveis estão no topo da banda de valência e fundo da banda de condução. A primeira delas é a energia de gap da fase P<sub>63</sub>/mmc que é bem menor (0,1 eV) que nas outras duas fases (0,86 eV). A segunda diferença é que, no topo da banda de valência prevalece na fase P<sub>63</sub>/mmc os estados 3d up do Mn que estão sem hibridização com os estados 2p dos oxigênios, como ocorreu para as fases P<sub>63</sub>cm e P $\bar{3}c$ . Por fim, a terceira diferença é que há uma distribuição diferente nos estados 3d down do Mn no fundo da banda de condução na fase P<sub>63</sub>/mmc. Essa última característica pode ser atribuída a diferença de campo cristalino sentido pelos estados 3d na fase P<sub>63</sub>/mmc. Nesse último caso, a estrutura bipiramidal que se localiza os Mn nesta última fase é bem mais regular do que nas outras duas (P<sub>63</sub>cm e P $\bar{3}c$ ).

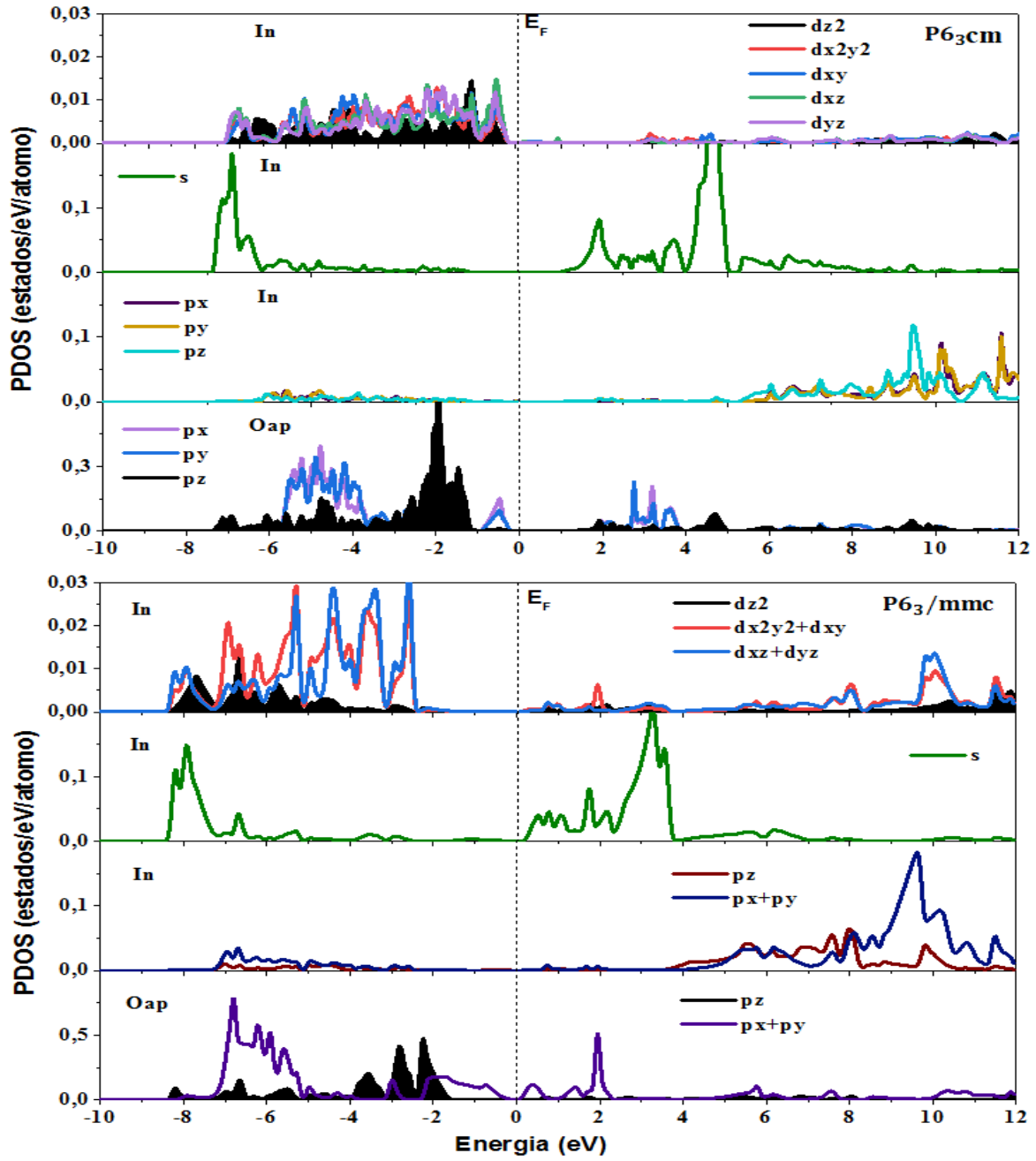


**Figura 4.6:** Densidade de estados do h-InMnO<sub>3</sub> para a fase P6<sub>3</sub>/mmc. Os blocos de cima para baixo são respectivamente: densidade de estados total do h-InMnO<sub>3</sub>, os demais são as densidades de estados parciais 5s, 4d e 5p do In, 3d up e down do Mn e 2p dos oxigênios nas posições apical (O<sub>ap</sub>) e no plano (O<sub>in</sub>).

Com o objetivo de aprofundar sobre a discussão realizada nos trabalhos Lee *et al.* [30] e Kumagai *et al.* [26] em relação à origem eletrônica da distorção FE no h-InMnO<sub>3</sub>, apresenta-se a figura 4.7 com a decomposição dos estados 4d do In e 2p dos O<sub>ap</sub> nas duas diferentes fases (P6<sub>3</sub>cm - FE e P6<sub>3</sub>/mmc - PE). O fato mais notório quando comparamos a estrutura eletrônica da fase FE e PE está na hibridização dos estados  $d_{z^2}$  do In e pz do O<sub>ap</sub> que estão próximos a  $E_F$ . Os orbitais estão ao longo do eixo z paralelo ao eixo cristalográfico c do h-InMnO<sub>3</sub>, nesta direção a polarização elétrica no material é observada. Verifica-se que na fase FE (P6<sub>3</sub>cm) eles estão mais hibridizados do que na fase PE (P6<sub>3</sub>/mmc). Em outras palavras, mais estados 2pz do O<sub>ap</sub> na fase FE é observado na região de mais alta energia próxima a  $E_F$ . Também, mais presença de estados  $d_{z^2}$  nessa região de energia fica evidente na fase FE. Esse resultado é exatamente aquele descrito no trabalho de Lee *et al.* [30], confirmando a previsão do trabalho anterior do seu grupo [31], no qual assumiram que a origem eletrônica está associada a hibridização de estados  $4d_{z^2}$  do In com 2pz do O<sub>ap</sub>. Esse mecanismo químico para a FE no h-InMnO<sub>3</sub> se

assemelha aos observados para outros membros da família das manganitas como o h-YMnO<sub>3</sub> [50] e h-LuMnO<sub>3</sub> [53].

Outra questão divergente nos trabalhos de Lee *et al.* [30] e Kumagai *et al.* [26] diz respeito a hibridização ou não dos estados 5s do In com estados 2p dos oxigênios. Enquanto Kumagai *et al.* [26] afirma ter uma forte hibridização entre esses estados, Lee *et al.* [26] discorda. Levando essa questão em consideração, a partir das nossas figuras de DOS (Fig. 4.4, 4.5 e 4.6), nota-se que há uma forte hibridização entre estados 5s do In com estados 2p dos O<sub>ap</sub>. É importante chamar a atenção aqui que esses O<sub>ap</sub> se referem à estrutura local do Mn (Fig. 3.1), porém em relação à estrutura local do In eles ocupam as posições equatoriais (Fig. 3.2). Observa-se que o predomínio de estados 5s do In hibridizados com os 2p do O<sub>ap</sub> na banda de valência se encontra centrado na energia de -7,0 eV para as fases P6<sub>3</sub>cm e P $\bar{3}$ c e -8,0 eV para a fase P6<sub>3</sub>/mmc. Dessa forma, considerando a existência de hibridização de estados 5s do In com 2p dos oxigênios equatoriais é preciso considerar a possibilidade de participação deles no mecanismo de FE do composto, assim como foi posto para outros compostos multiferróicos como o BiFeO<sub>3</sub> [54], BiMnO<sub>3</sub> [55], PbNiO<sub>3</sub> [56] e InFeO<sub>3</sub> [57]. Nesses últimos compostos, um mecanismo químico de hibridização de estados s do Bi, Pb e In com estados p dos oxigênios causam a estabilidade da fase FE, conhecido na literatura como distorção FE devido a “*stereochemical activity of the lone pair*”. Portanto, no caso do h-InMnO<sub>3</sub>, aqui estudado, é possível um mecanismo híbrido que corresponde aos dois fatos obtidos a partir da estrutura eletrônica: (1) de hibridização dos estados 4dz<sup>2</sup> do In com os estados 2pz dos O<sub>ap</sub> e (2) hibridização dos estados 5s do In com os estados 2p dos oxigênios equatoriais.



**Figura 4.7:** Densidade de estados parcial do h-InMnO<sub>3</sub>. À (acima) a fase P<sub>63</sub>cm e (abaixo) a fase P<sub>63</sub>/mmc. Os blocos de cima para baixo são respectivamente: densidades de estados parciais 4d do In, 5s do In, 4p do In e 2p dos oxigênios nas posições apicais (O<sub>ap</sub>).



## Capítulo 5

# **CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS**

## 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, realizou-se uma investigação teórica e computacional das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas da manganita hexagonal h-InMnO<sub>3</sub>, utilizando o método de cálculo de estrutura eletrônica FPLAPW que é baseado na DFT e implementado no código computacional WIEN2k. Os cálculos foram realizados utilizando a ordem magnética colinear (FM e AFM) e os efeitos de troca e correlação eletrônicos foram simulados usando os funcionais GGA e GGA+U<sub>eff</sub>. O valor do U<sub>eff</sub> empregado foi de 4,0 eV nos estados 3d do Mn. Foram simuladas três fases cristalinas do h-InMnO<sub>3</sub> (P6<sub>3</sub>cm, P $\bar{3}$ c e P6<sub>3</sub>/mmc), sendo uma ferroelétrica (P6<sub>3</sub>cm) e duas paraelétricas (P $\bar{3}$ c e P6<sub>3</sub>/mmc). Os resultados são apresentados considerando as posições atômicas relaxadas e não-relaxadas. Além disso, foi realizada otimização dos parâmetros de rede nas três diferentes fases cristalinas no estado AFM com U<sub>eff</sub> = 4,0 eV.

Oteve-se que o estado magnético de menor energia para as três fases cristalinas com aplicação do U<sub>eff</sub> = 4,0 eV é o AFM, concordando com o que é observado experimentalmente para as fases cristalinas formadas em baixas temperaturas (P6<sub>3</sub>cm e P $\bar{3}$ c). Embora a literatura ainda não apresente valores de momento magnético de spin e nem valores de energia de gap para esse composto, os valores calculados nesse trabalho mostraram-se em boa concordância com outros membros da família como o YMnO<sub>3</sub>.

Considerando os casos das simulações para as posições atômicas não relaxadas foi obtido que a fase cristalina de menor energia foi a P $\bar{3}$ c e com uma diferença de energia em relação a P6<sub>3</sub>cm de 171 meV. Essas conclusões corroboram com os resultados teóricos e experimentais obtidos por Kumagai *et al.* [26]. Para o caso das simulações das fases cristalinas com as posições atômicas relaxadas, as fases P $\bar{3}$ c e P6<sub>3</sub>cm são muito próximas em energia ( $\Delta E$  = 5 meV/f.u.) para U<sub>eff</sub> = 0.0 eV ou iguais em energia ( $\Delta E$  = 0.0 meV/f.u.) para U<sub>eff</sub> = 4,0 eV. Novamente, os resultados dos cálculos realizados neste trabalho concordam com as previsões teóricas de Kumagai *et al.* [26]. Porém, esse conjunto de evidências faz inferir que a conclusão mais coerente, sobre a fase cristalina (P $\bar{3}$ c ou P6<sub>3</sub>cm) mais estável, seja aquela proposta por Huang *et al.* [29] em que eles propõem que a fase cristalina do estado fundamental do h-InMnO<sub>3</sub> seja a do grupo espacial P6<sub>3</sub>cm, sendo que a fase P $\bar{3}$ c exista em temperaturas um pouco superiores.

A otimização dos parâmetros de rede levou a valores de volume de equilíbrio em boa concordância em relação ao experimental e em melhor concordância quando comparados com os valores obtido nos trabalhos de Kumagai *et al.* [26] e Lee *et al.* [30]. Essa etapa do cálculo permitiu também avaliar a estabilidade relativa das fases cristalinas do h-InMnO<sub>3</sub> sob condições de compressão e tensão aplicadas na célula unitária do material. Os resultados mostram que a fase P6<sub>3</sub>/mmc formada experimentalmente em altas temperaturas ( $T > 500$  K) é a energeticamente menos favorável, seja sob tensão ou compressão. As outras duas fases P6<sub>3</sub>cm e P $\bar{3}$ c são energeticamente mais favoráveis. A distinção para saber quais dessas duas são energeticamente favoráveis vai depender em que condições externas elas estão submetidas. Sob compressão, a fase P6<sub>3</sub>cm deve prevalecer em relação à fase P $\bar{3}$ c. Por outro lado, sob tensão a fase P $\bar{3}$ c é mais energeticamente favorável.

Os cálculos das densidades de estado total (TDOS) e parcial (PDOS) mostram o caráter orbital dos estados eletrônicos na banda de valência e condução em todas as três fases (P6<sub>3</sub>cm, P $\bar{3}$ c e P6<sub>3</sub>/mmc), no topo da banda de valência e fundo da banda de condução predominam os estados 3d do Mn hibridizados com os estados 2p dos oxigênios que ocupam as posições apicais (O<sub>ap</sub>) e nos planos (O<sub>in</sub>) da bipirâmide MnO<sub>5</sub>. A diferença mais significativa que foi observada entre as fases FE (P6<sub>3</sub>cm) e PE (P6<sub>3</sub>/mmc) do h-InMnO<sub>3</sub> que possa justificar a origem eletrônica da distorção FE do material é a modificação na hibridização dos estados 4d<sup>2</sup> do In com os estados 2p<sub>z</sub> do O<sub>ap</sub>. Essa conclusão está em acordo com o que foi previsto por Oak *et al.* [31]. Porém, a existência de estados 5s do In hibridizados com estados 2p dos O<sub>in</sub> na banda de valência do composto se assemelha a estrutura eletrônica de outros multiferroicos conhecidos cuja origem da distorção FE é atribuída a *stereochemical activity of the lone pair*. Portanto, um mecanismo híbrido de hibridização 4d<sup>2</sup> do In com 2p<sub>z</sub> dos O<sub>ap</sub> e 5s do In com 2p dos oxigênios equatoriais deve ser designado para a distorção FE no composto h-InMnO<sub>3</sub>.

Para a finalização deste trabalho, pretende-se realizar cálculos das fases cristalinas P6<sub>3</sub>cm e P $\bar{3}$ c nos seus estados AFM e com um valor de  $U_{\text{eff}}$  igual 2,0 e 6,0 eV, para avaliar se realmente o estado de equilíbrio de energia entre essas duas fases livres de condições externas se mantém como no resultado obtido para  $U_{\text{eff}} = 4,0$  eV. Assim como, realizar cálculos para os valores de  $U_{\text{eff}}$  igual 2,0 e 6,0 eV para avaliar os efeitos nos resultados sob condições externas (tensão e compressão). Pretende-se também, produzir mapas de densidade eletrônica que possam ilustrar qualitativamente o caráter mais covalente das ligações In-O<sub>ap</sub>. Por fim, realizar uma análise quantitativa da densidade de carga nas ligações do material em suas diferentes fases cristalinas através da teoria de átomos em moléculas de Bader.

## REFERÊNCIAS

- [1] THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. **Proc. Cambridge Phil. Soc**, v. 23, p. 542 – 548, 1927.
- [2] FERMI, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà atomo. **Rend. Accad. Lincei**, v. 6, p. 602, 1927.
- [3] DIRAC, P. M. Note on exchange phenomena in the Thomas atom. **Proc. Cambridge Phil. Soc**, v. 26, n. 03, p. 376 – 385, 1930.
- [4] HARTREE, D. R. The wave mechanics of atom with a non coulomb central field. **Proc. Camb. Phil. Soc**, v. 24, p. 89-110, 1928.
- [5] FOCK, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. **Z. Phys**, v. 61, p. 126-148, 1930.
- [6] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v.136, n. 3B, P. B864 – B871, 1964.
- [7] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self consistent equations including exchange and correlations effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133 – A1138, 1965.
- [8] ANISIMOV, V. I.; ARYASETIWAN, F.; LICHTENSTEIN, A. I. First principles calculations of the eletronic structure and spectra of strong correlated system:The LDA+U method. **J. Phys.: Condensed Matter**, v. 9, p. 767-808, 1997.
- [9] MOSEY, N. J.; CARTER, E. A. Ab initio evaluation of Coulomb and exchange parameters for DFT+U calculations. **Physical Review**, v. 76, p. 155123, 2007.
- [10] CZYŻYK, M. T.; SAWATZKY, G. A. Local-density functional and on-site correlations: The electronic structure of La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> and LaCuO<sub>3</sub>. **Physical Review**, v. 49, p. 14211, 1994.
- [11] PETUKHOV, A. G.; MAZIN, I. I. Correlated metals and the LDA+U method. **Physical Review**, v. 67, p. 153106, 2003.
- [12] BLAHA, P. et al. WIEN2k: An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), ISBN 3-9501031-1-2, (2001).
- [13] Elk FP-LAPW code. Disponível em (<http://elk.sourceforge.net>).
- [14] SUN. G. Y. *et al.* Performance of the Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) in Chemical Applications, **J. of Mol. Struct.: theochem**, vol. 624, p. 37-45, 2003.

- [15] SOLER J. M. *et al.* The Siesta Method for Ab Initio Order-N Materials Simulation, **J. Phys.: Condens. Matter**, vol. 14, p. 2745-2779, 2002.
- [16] GIANNOZZI, P. *et al.* Advanced capabilities for materials modelling with QUANTUM ESPRESSO, **J. Phys.: Condens. Matter**, vol. 29, n. 465901, 30pp, 2017.
- [17] SPALDIN, N. A.; FIEBIG, M. The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics. **Science**, v. 309, p. 391-392, 2005.
- [18] SPALDIN N. A.; SANG-WOOK C. and RAMESH R. Multiferroics: past, present, and future, **PHYSICS TODAY**, vol. 63, n. 10, p. 38 – 43, 2010.
- [19] DONG, S.; LIU, J. -M. Recent progress of multiferroic perovskite manganites. **Modern Physics Letters B**, v. 26, p. 1230004, 2012.
- [20] CHO, D.-Y. *et al.* Ferroelectricity Driven by Y d<sub>0</sub>-ness with Rehybridization in YMnO<sub>3</sub>. **Physical Review Letters**, v. 98, n. 217601, p. 217601-1 – 2017601-4, 2007.
- [21] DONG, S.; LIU, J.; Recent progress of multiferroic perovskite manganites. **Modern Physics Letters B**, v. 26, n. 09, p. 1230004, 2012.
- [22] FIEBIG, M. Revival of the magnetoelectric effect. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38, n. 8, p. R123 – R152, 2005.
- [23] SERRAO, C. R. *et al.* InMnO<sub>3</sub>: A biferroic, **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 7, p. 076104, 2006.
- [24] GIAQUINTA, D. M.; CONRAD, H. InMnO<sub>3</sub>: A New Transition Metal Oxide with an Unusual ABO<sub>3</sub> Structure, **American Chemical Society**, vol. 114, p. 10952-10953, 1992.
- [25] BELIK, A. A. *et al.* Magnetic and dielectric properties of hexagonal InMnO<sub>3</sub>, **Phys. Rev. B**, vol. 79, p. 054411, 2009.
- [26] KUMAGAI, Y. *et al.* Observation of persistent centrosymmetry in the hexagonal manganite Family, **Phys. Rev. B**, vol. 85, p. 174422, 2012.
- [27] YU, T. *et al.* Ferroelectricity in single Crystal InMnO<sub>3</sub>, **Applied Physics Letter**, vol. 102, n.17, p. 172901, 2013.
- [28] BEKHEET, M. F. *et al.* Ferroelectric InMnO<sub>3</sub>: Growth of single crystals, structure and high-temperature phase transitions, **Journal of Solid State Chemistry**, vol. 241, p. 54-63, 2016.
- [29] HUANG, F.-T; WANG, X.; OH, Y. S.; KURUSHIMA, K.; MORI, S.; HORIBE, Y.; CHEONG, S.-W. Delicate balance between ferroelectricity and antiferroelectricity in hexagonal InMnO<sub>3</sub>, **Phys. Rev. B**, vol. 87, n. 18, p. 184109, 2013.

- [30] LEE, H. J. *et al.* Polar  $P6_3cm$  phase as a marginally stable ground-state structure of  $\text{InMnO}_3$ : first-principles study, **EPL (Europhysics Letters)**, vol. 104, n. 5, p. 57001-p1–57001-p4 2013.
- [31] OAK, Min-Ae *et al.* 4d-5p Orbital Mixing and Asymmetric In 4d–O 2p Hybridization in  $\text{InMnO}_3$ : A New Bonding Mechanism for Hexagonal Ferroelectricity, **Phys. Rev. Lett.**, vol. 106, p. 047601, 2011.
- [32] PARR, R. G.; YANG, W. Density functional theory of atoms and molecules. **New York: Oxford**, 1989.
- [33] PRASAD, R. Electronic Structure of Materials. **Taylor & Francis Group**, 2014.
- [34] TUCKERMAN, M. NYU Advanced General Chemistry ICHEM-UA 127, Notas de Aula: The Born-Oppenheimer Approximation, and the  $\text{H}_2^+$  ion. 2016. Disponível em: [http://www.nyu.edu/classes/tuckerman/adv.chem/lectures/lecture 13/lecture 13.pdf](http://www.nyu.edu/classes/tuckerman/adv.chem/lectures/lecture%2013/lecture%2013.pdf)
- [35] COTTENIER, Stefaan. Density Functional Theory and the family of (L) APWmethods: a step-by-step introduction. **Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven**, Belgium, v. 4, n. 0, p. 41, 2002.
- [36] MARQUES, M. A. L.; OLIVEIRA, M. J. T.; BURNUS, T. Libxc: A library of exchange and correlation functionals for density functional theory. **Computer Physics Communications**, v.183, p.2272-2281, (2012).
- [37] CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electrons gas by a stochastic method. **Phys. Rev. Lett**, vol. 45, p. 566-569, 1980.
- [38] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. Solid State Physics. **United States of America: Harcourt College Publishers**, 1975.
- [39] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple, **Physical Review Letters**, vol. 77, n. 18, p. 3865-3868, 1996.
- [40] PERDEW, John P. *et al.* Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. **Phys. Rev. Lett**, v. 100, n. 13, p. 136406, 2008.
- [41] ANISIMOV, V. I. e ANDERSEN, O. K. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. **Phys. Review B**, vol. 44, n. 3, p. 943-954, 1991.
- [42] HEYD, J. *et al.* Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the heyd-scuseria-ernzerhof screened hybrid functional. **The Journal of Chemical Physics**, v. 123, n. 17, p. 174101, 2005.
- [43] CAPELLE, K. A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, n. 4A, p. 1318-1343, 2006.

- [44] SLATER, J. C. Wave functions in a periodic potential. **Phys. Rev.**, v. 51(10), p. 846–851, 1937.
- [45] GRIFFITHS, D. J. Introduction to Quantum Mechanics. 2. ed. **United States of America: Pearson: Prentice Hall**, 2005.
- [46] ANDERSEN, O. K. Linear methods in band theory. **Phys. Rev. B**, v. 12(8), p. 3060–3083, 1975.
- [47] BIRCH, F. Finite elastic strain of cubic crystals. **Physical Review**, v. 71, p. 809–824, 1947.
- [48] LIMA, A.F.; LALIC, M.V. Optical absorption spectrum and electronic structure of multiferroic hexagonal YMnO<sub>3</sub> compound. **Optical Materials**, v. 64, p. 406–412, 2017.
- [49] KATSUFUJI, T. et al. Dielectric and magnetic anomalies and spin frustration in hexagonal RMnO<sub>3</sub> (R= Y, Yb, and Lu). **Phys. Rev. B**, vol. 64, p. 104419, 2001.
- [50] SOTERO, W. et al. Analysis of the Mn - O and Y - O bonds in paraelectric and ferroelectric phase of magnetoelectric YMnO<sub>3</sub> from the first principles calculations. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 649, p. 285-290, 2015.
- [51] ALONSO, J. A. et al. Magnetic structure of hexagonal RMnO<sub>3</sub> (R=Y, Sc): Thermal evolution from neutron powder diffraction data. **Phys. Rev. B**, vol. 62, n. 14, p. 9498-9510, 2000.
- [52] PARK, J. et al. Doping effects of multiferroic manganites YMn<sub>0.9</sub>X<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> (X=Al, Ru, and Zn). **Phys. Rev. B**, vol. 79, p. 064417, 2009.
- [53] SOUSA, A. M. et al. Structural, bonding, and electronic properties of the hexagonal ferroelectric and paraelectric phases of LuMnO<sub>3</sub> compound: A density functional theory study. **Chem. Phys.**, v. 142, p. 074703, 2015.
- [54] RAVINDRAN, P. et al. Theoretical investigation of magnetoelectric behavior in BiFeO<sub>3</sub>. **Phys. Rev. B**, v. 74, p. 224412, 2006.
- [55] SESHADRI, R.; HILL, N. A. Visualizing the Role of Bi 6s “Lone Pairs” in the Off-Center Distortion in Ferromagnetic BiMnO<sub>3</sub>. **Chem. Mater.**, v. 13, p. 2892-2899, 2001.
- [56] HAO, X. F. et al. Exceptionally large room-temperature ferroelectric polarization in the PbNiO<sub>3</sub> multiferroic nickelate: First-principles study. **Phys. Rev. B**, v. 86, p. 014116, 2012.
- [57] LIMA, A.F.; LALIC, M.V. Comparative study of magnetic and electronic properties of room-temperature polar magnets ScFeO<sub>3</sub> and InFeO<sub>3</sub>. **Int. J. Quantum Chem.**, 2018.